U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

Processo Plasma Cleaning

Sílvia Alexandra Guerner Lopes

Orientador FEUP: Professor Doutor Luís Filipe Malheiros

Orientador QIMONDA Portugal, SA: Doutora Isabel Barros

Porto, Novembro de 2008

CANDIDATO	Silvia Alexandra Guerner Lopes	*Código*	010508010
TÍTULO	Processo Plasma Cleaning		
DATA	3 de Novembro de 2008		
LOCAL	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Sala C-603 – 11h00		
JÚRI	*Presidente*	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	Arguente	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira	DEM/FCTUC
	Orientador	Professor Doutor Luís Filipe Malheiros Freitas Ferreira	DEMM/FEUP
	Co-Orientador	Doutora Isabel Barros	QIMONDA

Agradecimentos

No momento de conclusão da minha dissertação, gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Prof. Luís Filipe Malheiros pela possibilidade de participação no projecto desenvolvido em parceria com a QIMONDA Portugal, SA e pela orientação do trabalho.

Gostaria também de agradecer à Isabel Barros, pela co-orientação desta dissertação.

Gostaria de agradecer ao meu supervisor Rui Batista, pela disponibilidade, preocupação e apoio durante todo este trabalho.

Gostaria de agradecer ao Dr. Carlos Sá e ao Prof. Paulo Sá pela disponibilidade e ajuda durante a parte experimental.

Gostaria de agradecer ao Carlos Maio e ao Miguel Silva pelo apoio ao nível da produção.

Gostaria de agradecer a todos os meus colegas pela amizade, companhia e ajuda, em especial à Andreia, à Joana, ao Marco, ao Jens Martin e ao Pedro Torres.

Em especial, aos meus Pais, ao João, à Daniela, à Rita e ao Fernando por estarem sempre comigo.

Resumo

O processo *Plasma Cleaning* é responsável pela limpeza de superfícies específicas e é aplicado na indústria de semicondutores em determinadas etapas do ciclo de fabrico de componentes.

Este trabalho visou o estudo e optimização do processo de *Plasma Cleaning*, tendo sido desenvolvido sob duas vertentes paralelas e independentes: caracterização da superfície dos *ball pads* dos substratos e optimização da operação de *Plasma Cleaning* antes do processo de *Ball attach*.

Pretendeu-se com a caracterização dos *ball pads* verificar efeitos e alterações despoletadas pelo tratamento por plasma, bem como possíveis contaminações na superfície dos *pads*. Esta caracterização foi feita através da técnica de XPS – Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X.

Na outra abordagem, ao nível do equipamento, foi realizada uma sequência de etapas, com vista à optimização do processo. Esta análise desenvolveu-se em três fases: na primeira fase foi escolhida a configuração da câmara a adoptar nos equipamentos, tendo sido observado que a configuração mais eficaz é a que aplica dois cátodos; na segunda foi optimizado o protocolo do processo de plasma e, por fim, os resultados foram validados.

Foi utilizada a metodologia de Taguchi na execução de combinações de parâmetros de protocolo no sentido de analisar, de forma comparativa, o efeito das variáveis envolvidas e reduzir o número de experiências.

Este projecto foi desenvolvido numa parceria DEMM/FEUP e QIMONDA Portugal, SA e contou com a colaboração do CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

Abstract

Plasma Cleaning process is applied to clean specific surfaces, mainly in the semiconductor industry, in different steps of the components production.

The purpose of this work is the study and optimization of *Plasma Cleaning* process and it was developed in two different and independent ways: the *ball pads* surface characterization, and the optimization of *Plasma Cleaning* process before *Ball attach* process.

The main purpose of *ball pads* characterization was to verify the effects of the *Plasma Cleaning* process and also some contaminations in *pads* surface. This characterization was conducted by the XPS technique – X-ray Photoelectron Spectroscopy.

In the other approach, more related with the equipment, a sequence of stages was carried out in order to optimize the process. This analysis was developed in three phases: in the first phase the chamber configuration was chosen to be used in the plasma equipments. It was concluded that the most effective configuration is with two cathodes. The second phase was in order to optimize the plasma's recipe. Experimental results were validated at the third phase of the study.

Taguchi Method was applied to combine the recipe parameters in order to reduce the number of the experiments and to analyze more effectively the effect of the different variables involved.

This project was developed in a partnership DEMM/FEUP and QIMONDA Portugal, SA and with the collaboration of CEMUP (Materials Center of the University of Porto).

Glossário

Assembly – montagem.

Aurora Borealis – fenómeno óptico, caracterizado por um brilho intenso observado nos céus nocturnos em regiões próximas a zonas polares. A sua origem está no impacto de partículas de vento solar no campo magnético terrestre.

Back end – conjunto de processos que compõem a fase final do processo de produção de semicondutores (assemblagem).

Ball attach – designação do processo em que são aplicadas as bolas ao substrato.

Ball pad – superfície onde é colocada a bola de solda.

Bond channel – área correspondente à ligação eléctrica (através dos fios de ouro) entre os *dies* e o substrato.

Bond pads – pequenas superfícies de conexão entre substrato e bolas de solda.

Burn in – designação do processo onde é provocado o envelhecimento das memórias.

Cap – matriz de moldação.

Chip – circuito integrado.

DC bias – potencial negativo estável encontrado no eléctrodo da câmara quando ocorre o plasma.

Delaminação – defeito causado pela insuficiente adesão entre as camadas adjacentes de diferentes materiais. Neste caso, fala-se de delaminação entre *mold compound* e *die*.

Die – fragmento de material semicondutor, sobre o qual é fabricado um determinado circuito funcional.

Die attach – designação do processo em que o *die* é aplicado ao substrato.

DRAM (Dynamic Random Access Memory) – tipo de memória de acesso aleatório que armazena cada bit num condensador isolado, dentro de um circuito integrado.

EMC (Epoxy Mold Compound) – ver Mold compound.

Encapsulation – encapsulamento.

ESD (Electro Static Discharge) – transferência de energia entre dois corpos carregados, a potenciais diferentes, originada por contacto directo ou induzida por um campo magnético.

Front end – refere-se, neste caso, a todo o conjunto de processos que integram a fase inicial de produção de memórias. Este estádio é responsável pela formação de transístores directamente no silício.

Golden pad – designação de um defeito no processo de *Ball attach* onde se regista a falta de uma bola de solda.

Ground shelf – ânodo; parte constituinte do equipamento de plasma que funciona como eléctrodo, permitindo estabelecer condução com a *power shelf* – cátodo, (neste caso é constituída por PEEK – ver PEEK).

Magazine – suporte para colocação de substratos.

Mark, Scan and Pack – marcação, inspecção e embalagem.

Mass flow controler – controladores de caudal do gás de processo.

Mold compound – material usado para encapsular dispositivos semicondutores; trata-se de um material compósito de matriz polimérica.

Mold – operação de moldar.

Molding – moldação.

Package – material aplicado em volta de um circuito ou componente integrado, tendo por função protegê-lo.

PCB (Print Circuit Board) – circuito impresso no qual são desenhadas as pistas condutoras que representam o circuito onde serão fixados os componentes electrónicos.

PEEK – polímero pertencente ao grupo das Poliacetonas, e que resulta da combinação de resinas cristalizadas de altas temperaturas, desenvolvidas fundamentalmente para o emprego como materiais de revestimento e isolamento.

Yield Loss – aumento de taxa de não conformidade de uma operação.

Plasma BP – designação do processo de Plasma realizado imediatamente antes do processo de *Ball attach*.

Plasma Cleaning – limpeza por plasma.

Power shelf – cátodo; parte constituinte do equipamento de plasma que funciona como eléctrodo, permitindo estabelecer condução com a *ground shelf* – ânodo, (neste caso é constituída por Alumínio).

Pré-assembly – pré assemblagem.

Reel – forma de armazenamento (sob a forma de rolo) de componentes semicondutores para expedição final.

Reflow – ciclo térmico realizado no processo de *Ball attach*.

Singulation – designação do processo onde o substrato é singularizado em componentes.

Solder resist – camada de polímero que proporciona uma cobertura de protecção permanente para as pistas de cobre de um PCB, evitando os curto circuitos entre materiais condutores. Também proporciona alguma protecção relativamente à potencial agressividade do ambiente.

Sputtering – pulverização do cátodo/bombardeamento.

Stencil – moldura com o *layout* da área de aplicação do adesivo.

Test – designação da operação de teste eléctrico aos componentes.

Tray – forma de armazenamento (sob a forma de tabuleiro) de componentes semicondutores para expedição final.

Wafer – fatia fina de material semicondutor, normalmente de cristal de silício, na qual são implementados os microcircuitos.

Wafer level packaging – fabricação do produto ao nível da *wafer*.

Wafer test – designação do processo onde as *wafers* são testadas antes de entrarem no processo de assemblagem.

Wirebond – designação do processo de ligação do *die* ao substrato, através do fio de ouro.

Printing – designação do processo onde é aplicado o adesivo numa das superfícies do substrato para posterior fixação do *chip*.

Yield – rendimento (taxa de conformidade) de uma operação.

Índice

1. Introdução 1
1.1 Objectivos 1
1.2 QIMONDA Portugal, SA. 1
1.3 Ciclo de produção – *Back end* 1
1.4 Contextualização do problema – *Golden Pads* 4
1.5 Organização da Tese 4
2. Plasma 6
2.1 Introdução 6
2.2 Teoria do Plasma e seus mecanismos 7
2.3 Propriedades que ditam o desempenho do processo 10
2.3.1 Energia iónica 10
2.3.2 Densidade iónica 11
2.3.3 DC bias 11
2.5 *Plasma Cleaning* – Processo Industrial 12
2.5.1 Processo 13
2.5.2 Modos de actuação 14
2.5.3 Equipamento 19
2.6 Parâmetros do processo Plasma 21
2.6.1 Frequência 22
2.6.2 Potência 29
2.6.3 Configuração da câmara 30
2.6.4 Pressão 31
2.6.5 Gás e concentração 32
2.6.6 Tempo de processo 35
2.7 Métodos de avaliação do Processo *Plasma Cleaning* 35
2.8 Impacte Ambiental 39
3. Caracterização da superfície dos *Ball Pads* 41
4. Optimização do Processo de *Plasma Cleaning* 44
4.1 Escolha da configuração dos eléctrodos a adoptar nos Plasmas 44
4.1.1 Metodologia de Análise 44
4.1.2 Resultados e Discussão 46

4.2 Optimização do Protocolo de Plasma 49
4.2.1 Metodologia de Análise.....49
4.2.2 Resultados e Discussão 50
4.3 Validação do Protocolo de Plasma.....53
4.3.1 Metodologia de Análise.....53
4.3.2 Resultados e Discussão 54
5. Conclusões e Trabalho Futuro 56
5.1 Conclusões.....56
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros 58
6. Referências bibliográficas..... 59
ANEXO A: "Relatório Técnico"
ANEXO B: "Escolha da configuração dos eléctrodos a adoptar no plasma

Índice de Figuras

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE *BACK END* PARA PRODUÇÃO DE MEMÓRIAS 2
FIGURA 2 – *GOLDEN PAD* COM BOLA EXTRA 4
FIGURA 3 – *GOLDEN PAD* SEM BOLA EXTRA 4
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES ESTADOS DA MATÉRIA [11] 7
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DOS QUATRO ESTADOS FÍSICOS DO OXIGÉNIO [12] 8
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DAS ESPÉCIES ACTIVAS PRESENTES NO PLASMA DE OXIGÉNIO [12] 8
FIGURA 7 – SEQUÊNCIA DO PROCESSO DE TRATAMENTO POR PLASMA (MONITOR DO EQUIPAMENTO) [23] 13
FIGURA 8 – ESQUEMA DO PROCESSO DE *PLASMA CLEANING* [26] 14
FIGURA 9 – ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE *PLASMA CLEANING* ACTUANDO SOBRE CONTAMINANTES ORGÂNICOS [11] 15
FIGURA 10 – ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE *PLASMA CLEANING* ACTUANDO SOBRE OS ÓXIDOS [11] 15
FIGURA 11 – ESTRUTURA BÁSICA DO SISTEMA DE PLASMA [11] 20
FIGURA 12 – INTERIOR DE UMA CÂMARA DE PLASMA, NA FASE DO PROCESSAMENTO POR PLASMA [14] 20
FIGURA 13 – RELAÇÃO DA FREQUÊNCIA VS DENSIDADE IÓNICA, E DA FREQUÊNCIA VS ENERGIA IÓNICA [14] 23
FIGURA 14 – PLASMA DIRECTO DIRECCIONAL, ENTRE DOIS ELÉCTRODOS, UM CÁTODO (P) E UM ÂNODO (G), E APLICANDO ÁRGON COMO GÁS DE PROCESSO 24
FIGURA 15 – ATAQUE IÓNICO REACTIVO (RIE), ENTRE DOIS ELÉCTRODOS, UM CÁTODO (P) E UM ÂNODO (G), E APLICANDO COMO GÁS DE PROCESSO O CF_4 E O_2 25
FIGURA 16 – *PLASMA SECUNDÁRIO DOWNSTREAM*¸ EM QUE A DESCARGA PRIMÁRIA (PRIMEIRA FASE) SE INICIA ENTRE DOIS ELÉCTRODOS, UM CÁTODO (P) E UM ÂNODO (G), COM POSTERIOR BOMBEAMENTO DE IÕES E ELECTRÕES PARA A CÂMARA DE PLASMA SECUNDÁRIO (ZONA INFERIOR) 26
FIGURA 17 – *PLASMA FREE-ION*, COM 'FILTRAGEM' DE ELEMENTOS COMO IÕES E FOTÕES. NESTE PROCESSO A AMOSTRA É EXPOSTA SOMENTE AOS RADICAIS DO PLASMA. 26
FIGURA 18 – COMPORTAMENTO DE ALGUNS GASES, DURANTE O TRATAMENTO POR PLASMA 33
FIGURA 19 – DEFINIÇÃO GEOMÉTRICA DO ÂNGULO DE CONTACTO ENTRE UM LÍQUIDO E UM SÓLIDO 36
FIGURA 20 – ESQUEMATIZAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO EM TRÊS SUPERFÍCIES COM CARACTERÍSTICAS DE MOLHABILIDADE DISTINTAS: (A) MOLHABILIDADE ELEVADA; (B) MOLHABILIDADE MÉDIA; (C) MOLHABILIDADE BAIXA 37
FIGURA 21 - (A) SUPERFÍCIE NÃO TRATADA; (B) SUPERFÍCIE ACTIVADA 37
FIGURA 22 – (A) SUPERFÍCIE NÃO TRATADA; (B) SUPERFÍCIE ACTIVADA 37
FIGURA 23 – ÂNGULO DE CONTACTO (A): (A) EXEMPLO DE MÁ MOLHABILIDADE – $A > 90^{o}$; (B) EXEMPLO DE BOA MOLHABILIDADE – $A < 90^{o}$ 38
FIGURA 24 – (A) SUPERFÍCIE NÃO TRATADA (TENSÃO SUPERFICIAL (Γ) < 28 MN/M); (B) SUPERFÍCIE TRATADA (TENSÃO SUPERFICIAL (Γ) $\geqslant$ 72 MN/M) 38
FIGURA 25 – FIGURA IDENTIFICATIVA DO POSICIONAMENTO DAS AMOSTRAS QUE FORAM RETIRADAS, PARA ANÁLISE, DE CADA SUBSTRATO 42
FIGURA 26 – *POWER SHELF* E *GROUND SHELF* E DIFERENTES ESTRUTURAS UTILIZADAS NESTA FASE DO ESTUDO 44
FIGURA 27 – CONFIGURAÇÕES DOS ELÉCTRODOS EM AVALIAÇÃO: 44
FIGURA 28 – CONFIGURAÇÕES DOS ELÉCTRODOS EM ESTUDO 45
FIGURA 29 – VARIAÇÃO DA ENERGIA SUPERFICIAL ENTRE AS DIFERENTES OPÇÕES A, B E C, RELATIVAS ÀS POSIÇÕES 1/6/12 . 47
FIGURA 30 – VALORES MÉDIOS DE ENERGIA SUPERFICIAL, POR MAGAZINE, PARA: (A) OPÇÃO A, (B) OPÇÃO B, (C) OPÇÃO C . 48
FIGURA 31 – ENERGIA SUPERFICIAL PARA CADA NÍVEL DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO 52
FIGURA 32 – DESVIO PADRÃO ASSOCIADO A CADA VALOR MÉDIO DE ENERGIA SUPERFICIAL APRESENTADO NA FIG. 31 52
FIGURA 33 – ENERGIA SUPERFICIAL PARA CADA MAGAZINE PROCESSADA COM O PROTOCOLO I (A), E COM O PROTOCOLO II (B) 55
FIGURA 34 – VARIAÇÃO DA ENERGIA SUPERFICIAL ENTRE OS DIFERENTES LOTES DA OPÇÃO A, NAS POSIÇÕES 1/6/12 67
FIGURA 35 – VALORES MÉDIOS OBTIDOS NA OPÇÃO A POR SUBSTRATO 67
FIGURA 36 – VARIAÇÃO DA ENERGIA SUPERFICIAL ENTRE OS DIFERENTES LOTES DA OPÇÃO B, NAS POSIÇÕES 1/6/12 68
FIGURA 37 – VALORES MÉDIOS OBTIDOS NA OPÇÃO B POR SUBSTRATO 68
FIGURA 38 – VARIAÇÃO DA ENERGIA SUPERFICIAL ENTRE OS DIFERENTES LOTES DA OPÇÃO C, NAS POSIÇÕES 1/6/12 69
FIGURA 39 – VALORES MÉDIOS OBTIDOS NA OPÇÃO C POR SUBSTRATO 69

Índice de Tabelas

TABELA 1 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS DIFERENTES FREQUÊNCIAS 29
TABELA 2 – NÚMERO DE *GOLDEN PADS* OBTIDOS EM CADA EXPERIÊNCIA DE CONFIGURAÇÃO DOS ELÉCTRODOS..... 46
TABELA 3 – MANCHAS DE PLASMA OBTIDAS NOS LOTES, PARA CADA EXPERIÊNCIA DE CONFIGURAÇÃO DOS ELÉCTRODOS..... 47
TABELA 4 – PLANO DE EXPERIÊNCIAS 50
TABELA 5 – *GOLDEN PADS* OBTIDOS EM CADA LOTE 51
TABELA 6 – MANCHAS DE PLASMA OBTIDAS NOS DIFERENTES LOTES 51
TABELA 7 - *GOLDEN PADS* OBTIDOS DURANTE A VALIDAÇÃO DOS PROTOCOLOS DE PLASMA..... 54
TABELA 8 – MANCHAS DE PLASMA OBTIDAS NA VALIDAÇÃO DOS PROTOCOLOS DE PLASMA 54

Índice de Quadros

QUADRO 1 – PARÂMETROS DE ENTRADA E DE SAÍDA DO PROCESSO PLASMA 22
QUADRO 2 – PROTOCOLO UTILIZADO NO PROCESSO DE PLASMA 45
QUADRO 3 – VARIÁVEIS E NÍVEIS USADOS NO PLANO DE EXPERIÊNCIAS 50
QUADRO 4 – PROTOCOLOS UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS ESCOLHIDOS 53

1. Introdução

1.1 Objectivos

A realização da presente Dissertação de Mestrado surge no âmbito de um projecto proposto pela QIMONDA Portugal, SA ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

Este trabalho corresponde à necessidade de estudar e optimizar o processo designado por *Plasma Cleaning*, comummente utilizado na indústria dos semicondutores para limpeza de superfícies de alguns componentes.

Este trabalho visou a optimização do processo de plasma no sentido de reduzir o número de falhas associadas a esta etapa, melhorando assim a eficácia do processo de assemblagem.

1.2 QIMONDA Portugal, SA.

A indústria de semicondutores divide-se em duas fases de produção: o *Front end* e o *Back end*.

A QIMONDA Portugal, SA é uma fábrica de produção *Back end,* sendo responsável pela produção de semicondutores, nomeadamente memórias DRAM para servidores, computadores e outros equipamentos digitais (telemóveis, câmaras fotográficas, leitores de MP3, consolas de jogos, etc.) com elevados padrões de qualidade, tecnologia de ponta e elevado desempenho. Para além disto, a unidade de Vila do Conde envolve também um investimento em novas tecnologias *Front End*: *Wafer test* e *Wafer level packaging* [1].

Fundada em 1996, a QIMONDA Portugal, SA emprega actualmente cerca de 2000 pessoas e é considerada a maior fábrica europeia de montagem e teste de produtos de memórias [2].

1.3 Ciclo de produção – *Back end*

A produção de dispositivos semicondutores não é mais do que o processo utilizado para a criação de *chips*, os circuitos integrados (IC) que estão presentes no dia-a-dia de cada um tanto em dispositivos eléctricos como electrónicos [2].

Este processo engloba uma sequência de múltiplas etapas ao longo das quais os circuitos electrónicos vão sendo criados sobre uma *wafer* feita de um material semicondutor de elevada pureza. O silício é o material semicondutor mais utilizado nos dias que correm [2].

Na Figura 1 é possível visualizar a sequência de processos realizados nas indústrias de *Back end*.

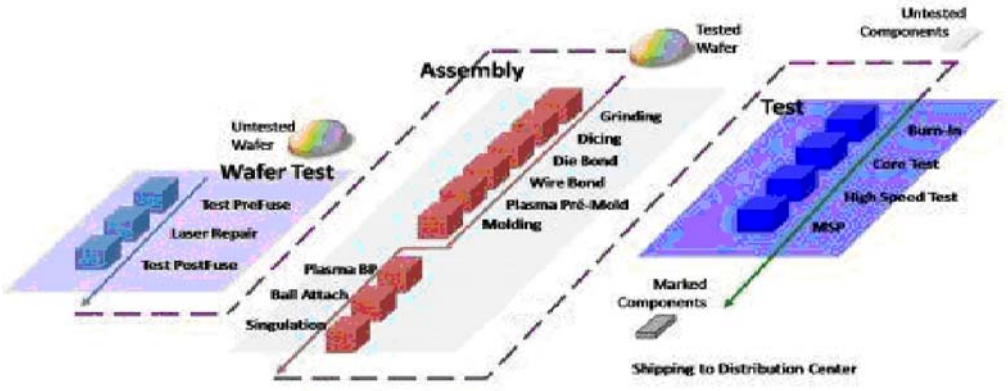


Figura 1 – Fluxograma do processo de *Back end* para produção de memórias

A seguir, apresenta-se, de uma forma muito sucinta, algumas das etapas do fluxo de produção.

a) *Wafer Test*

Nesta etapa as *wafers* são testadas para verificar a sua integridade e o bom funcionamento dos *chips*.

b) *Pré-Assembly*

Antes de se iniciar o processo de assemblagem, as *wafers* são sujeitas a desbaste para redução da sua espessura e posterior corte em unidades (*dies*) singularizadas [4],[5],[6].

c) *Assembly*

O processo de assemblagem, propriamente dito, começa com a colocação de um adesivo, através de um *stencil*, numa das superfícies dos substratos. Esta etapa designa-se por *Printing* e tem como finalidade permitir a posterior adesão entre os *dies* e o substrato. O último passo desta etapa consiste numa cura prévia do adesivo para eliminar os solventes e estabilizar dimensionalmente o adesivo.

A etapa seguinte, denominada por *Die attach*, consiste na colocação dos *dies* no substrato sobre a superfície onde previamente foi colocado o adesivo, aplicando-se de seguida, pressão e calor [7]. A seguir, os substratos vão para um forno para terminar o processo de cura do adesivo, conferindo-lhe as estabilidades física e química finais.

Uma vez terminado este processo, os substratos passam à etapa de *Wire bond*, que consiste no estabelecimento das conexões eléctricas entre os *dies* e o substrato por meio de fio de ouro [6].

Após *Wire bond*, os substratos são encaminhados para *Plasma Cleaning* (que, nesta etapa, se designa por *Plasma before Mold*). Nesta fase, o plasma vai ter por função limpar e preparar a superfície para a posterior aplicação do *mold compound*.

Após esta operação, segue-se o processo de moldação (*Molding*) que se baseia no encapsulamento dos *dies* e das áreas de ligação de fio de ouro através de uma resina (EMC - *Epoxy Mold Compound*). O encapsulamento tem como finalidade assegurar a resistência mecânica dos componentes, protegê-los das agressividades químicas e facilitar o seu transporte. A seguir, os substratos moldados são levados para um forno para finalizar o processo de cura da resina [8].

Depois de sujeitos a um processo de cura, os substratos são sujeitos ao *Plasma BP*. Desta vez, o plasma tem como finalidade limpar a superfície dos *ball pads* de possíveis contaminações para posterior brasagem das bolas de solda.

Durante o processo de *Ball attach* são colocadas pequenas esferas (de uma liga de estanho e prata) nos *ball pads* do substrato, que estabelecerão o contacto eléctrico e físico com o PCB [5]. Inicialmente é colocado um fluxo nos *ball pads* e depois as bolas de solda. Em seguida, os substratos passam por um forno de *reflow*, que compreende um ciclo térmico de 5 etapas. Este ciclo térmico vai permitir a brasagem entre as bolas de solda e os *ball pads*, registando-se a formação de intermetálico, sobretudo na interface.

Por fim, os substratos seguem para a etapa de *Singulation* onde os substratos são cortados em unidades individuais e sujeitos a uma inspecção visual [5].

d) *Burn-In e Test*

Terminado o processo de *Assembly*, as unidades seguem para *Burn in* e *Test*.

No *Burn in,* as unidades são sujeitas a um processo de envelhecimento, ou seja, são submetidas a condições de temperatura extremas, simulando o seu funcionamento e desempenho ao longo do tempo. Finda esta fase, as unidades são encaminhadas para a operação de *Test*. Esta etapa do processo consiste na realização de testes eléctricos para avaliar o comportamento dos componentes, sujeitando-os a impulsos eléctricos.

Durante o Teste Final são executados vários testes eléctricos de forma a verificar se as unidades estão de acordo com todas as especificações de funcionamento.

e) *Mark, Scan and Pack*

Nesta fase final, os componentes são sujeitos a uma inspecção visual a 3D e posteriormente são marcados a laser. Após marcação, são embalados em *trays* ou em *reels* consoante o pedido do cliente.

1.4 Contextualização do problema – *Golden Pads*

O *golden pad* é um defeito com impacto na perda de *yield* (rendimento) da produção de semicondutores, e consiste na falta de bola de solda nos *ball pads*. A ocorrência dos *golden pads* pode apresentar-se sob duas formas diferentes: com bola extra (Figura 2) – quando se regista falta de bola de solda e esta passou para outro *ball pad*, e sem bola extra (Figura 3) – quando se observa falta de uma bola e o *pad* se apresenta com a cor do filme de ouro.

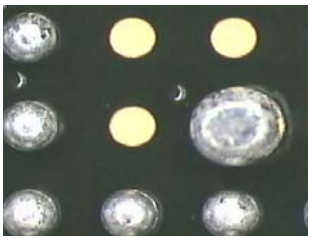


Figura 2 – *Golden Pad* com bola extra

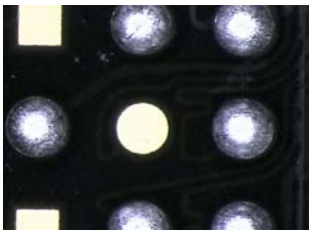


Figura 3 – *Golden Pad* sem bola extra

Dado o impacto relevante e a importância que este defeito tem neste tipo de indústria, cada vez mais são analisadas formas de diminuir a frequência desta falha. Daqui, surge a necessidade de estudar e optimizar o processo de limpeza de superfície, *Plasma Cleaning*, aplicado na remoção de contaminantes da superfície dos *pads*.

O principal objectivo a que se propõe então este trabalho é o estudo da influência do processo de *Plasma Cleaning* no aparecimento dos *golden pads* e a consequente optimização do mesmo no sentido da diminuição destes defeitos. Uma vez que o *Plasma BP* é a etapa que precede o *Ball attach*, sendo a sua principal função, tal como visto, limpar e activar a superfície dos *pads* para receber esferas de brasagem, espera-se que tenha realmente influência no aparecimento do defeito; no entanto, ao longo do processo, existem inúmeras condicionantes impossíveis de controlar.

1.5 Organização da Tese

Relativamente à organização da tese, no capítulo 2, é efectuada uma descrição sobre a teoria dos Plasmas e mecanismos envolvidos, bem como as propriedades relevantes para o processo de Plasma e os processos industriais usados.

Os capítulos 3 e 4 abordam as diversas etapas práticas deste trabalho. Este trabalho desenvolveu-se sob duas vertentes paralelas e independentes: a da caracterização da superfície dos *ball pads* dos substratos e a da optimização da operação de *Plasma Cleaning* antes do processo de *Ball attach*. Pretendeu-se com a caracterização dos *ball pads* identificar

potenciais efeitos e alterações despoletadas pelo tratamento de plasma bem como possíveis contaminações na superfície dos *pads*.

Numa abordagem paralela, ao nível do equipamento, foi realizada uma sequência de etapas, com vista à optimização do processo. Esta análise desenvolveu-se em três fases: a primeira fase consistiu na escolha da configuração (conjugação de électrodos) a adoptar nos plasmas, a segunda fase foi no sentido de optimizar o protocolo do processo de plasma e, por fim, a validação desse mesmo protocolo.

O capítulo final sumaria as conclusões retiradas deste trabalho e apresenta algumas sugestões para desenvolvimentos futuros deste trabalho.

2. Plasma

2.1 Introdução

Durante os últimos 30 anos, o plasma, o quarto estado da matéria, tem vindo a ser bastante utilizado como método de modificação de superfícies e de deposição de determinados materiais. Para aplicações em PCB's, o plasma é utilizado de forma a preparar as superfícies para o *Die attach, Wire bond, Mold/Encapsulation e Ball attach*. Além disso, os processos de remoção de contaminações e activação de superfícies são cruciais no melhoramento da eficácia e do rendimento da indústria de produtos de tecnologia avançada [8].

Para além destas aplicações, o plasma pode ser utilizado para preparar e melhorar superfícies para marcações a laser, para limpeza de superfícies para aplicações ópticas e para limpeza da superfície dos *ball pads* antes de receberem o fluxo e, consequentemente, as bolas de solda.

Normalmente, os adesivos e materiais do substrato (que são utilizados para unir e fixar) não possuem as características físicas e químicas requeridas para uma boa adesão, necessitando de modificações de superfície. As modificações de superfície criadas pelo plasma envolvem a interacção das espécies activas do plasma gerado com a interface sólida. O processo *Plasma Cleaning* resulta numa modificação física e/ou química de algumas das primeiras camadas moleculares da superfície, mantendo as propriedades do todo [8].

Os materiais tipicamente aplicados na indústria microelectrónica são os polímeros e os metais, tais como ouro, cobre, alumínio, níquel, estanho e prata [8],[9].

A eficácia do plasma nestas superfícies complexas é determinada pelo tipo de gás utilizado, pela configuração do sistema de *Plasma Cleaning* e pelos parâmetros do próprio processo [8].

Os processos de modificação de superfície podem ser classificados em quatro categorias:

> Remoção de contaminações;

> Activação de superfície;

> Ataque;

> Ligações cruzadas (Cross-linking).

A selecção do processo específico a utilizar é determinada pela composição física e química do material a ser processado. No caso específico desta dissertação, o estudo centra-se nos dois primeiros processos: remoção de contaminações e activação de superfícies.

As modificações de superfície são de uma forma geral sensíveis ao intervalo de tempo e ao ambiente de exposição, podendo, com o passar do tempo, ocorrer perdas de propriedades físicas e químicas anteriormente adquiridas através do plasma [8].

A evolução da tecnologia a este nível está sendo conduzida no sentido da utilização de novos materiais avançados e de dimensões cada vez mais reduzidas. A pureza e as propriedades das superfícies das diferentes peças de montagem desempenham um papel importante devido às novas geometrias dos componentes, nomeadamente *dies, bond pads*, etc. [10].

Nestes casos, o tratamento por plasma não é só uma tecnologia que promove o aumento da fiabilidade do produto mas também uma etapa essencial para o sucesso da produção [10].

Os parâmetros chave do processo (selecção do gás, pressão da câmara, potência aplicada e tempo de processo) determinam o tipo de tratamento por plasma e seus efeitos para uma dada configuração do sistema. Estes parâmetros devem ser optimizados no sentido de se obter o máximo benefício do tratamento por plasma. É impossível obter um nível máximo de eficácia do plasma sem uma optimização direccionada e individualizada do processo; por isso, torna-se essencial e indispensável o ajuste dos parâmetros do plasma [10].

2.2 Teoria do Plasma e seus mecanismos

Numa abordagem sintetizada podemos considerar o plasma como um gás ionizado, geralmente encarado como um distinto estado da matéria, em contraste com o sólido, líquido e gasoso, devido às suas propriedades únicas [11].

O que define e separa os diferentes estados é a quantidade de energia contida no material, sendo o plasma um estado de elevada energia e muito reactivo quimicamente (ver esquema Figura 4).

Esta reactividade faz do plasma uma ferramenta extremamente útil para a modificação da superfície de materiais [12].

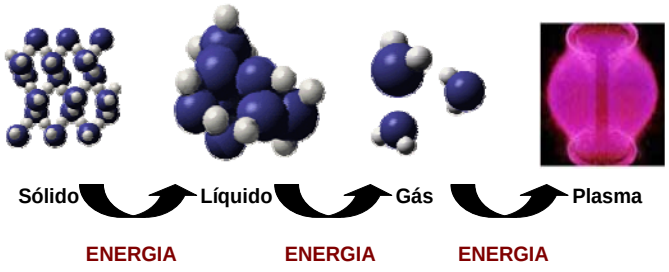


Figura 4 – Representação esquemática dos diferentes estados da matéria [11]

O plasma é uma mistura electricamente neutra de espécies química e fisicamente activas em fase gasosa, incluindo electrões, iões, radicais livres e fotões (UV e luz visível), criado pelo fornecimento de energia (como por exemplo radiofrequência - RF) a um determinado gás contido numa câmara de vácuo. Estas espécies activas podem conduzir, como vimos, a numerosos processos de modificação da superfície [8],[10],[13].

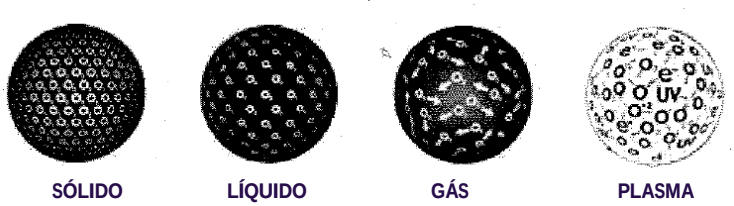


Figura 5 – Ilustração dos quatro estados físicos do oxigénio [12]

Em suma, o plasma é um gás parcialmente ionizado, electricamente condutor, e que pode ser controlado magneticamente [10].

Na figura 6 encontram-se representadas as espécies activas presentes no plasma de oxigénio.

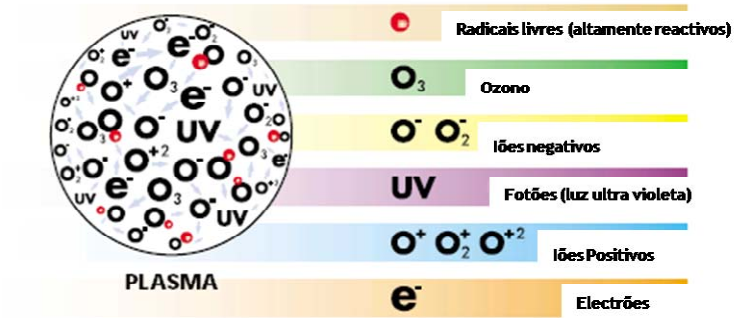


Figura 6 – Representação das espécies activas presentes no plasma de oxigénio [12]

Quando se atinge o estado de plasma, os átomos e moléculas do gás fragmentam-se, dando origem a uma variedade de partículas altamente reactivas, conhecidas como espécies activas. Esta fragmentação não é permanente pois, logo que a energia responsável pela criação do plasma se dissipa, os constituintes recombinam-se para formar as moléculas de gás originais. Muitas das espécies químicas que são produzidas no plasma não existem, com uma extensão significativa, nos estados sólido, líquido ou gasoso [12].

O plasma é então constituído pelas seguintes espécies activas:

- Electrões;
- Iões positivos;

- Iões negativos;
- Radicais livres;
- Fotões (UV).

Os *electrões livres* iniciam o processo; a exposição de electrões livres a uma fonte de energia externa permite aos electrões ganharem energia cinética suficiente para que se dê a colisão com um átomo ou molécula, daí resultando a formação de iões e radicais. As espécies radicais activas estão aptas para o trabalho químico, enquanto os átomos ionizados e as espécies moleculares estão aptos para o trabalho físico, através do bombardeamento (*sputtering*) [14],[15].

A colisão de um electrão pode resultar então na remoção de um electrão de um átomo ou de uma molécula, e, neste caso, um átomo que perdeu um ou mais electrões é um *ião positivo*. Por outro lado, pode resultar na adição de um electrão a um átomo ou molécula, e, nesse caso, esse átomo ou molécula constitui um *ião negativo*. Os iões positivos são importantes nos mecanismos de limpeza física em tratamentos de superfície por bombardeamento da superfície [14].

A emissão de *fotões* no plasma é o resultado da formação de partículas (neutrões ou iões) que, ao perderem esse excesso de energia, emitem fotões [8].

Os iões e *radicais livres* formados no plasma não são estáveis devido aos seus elevados estados de energia. Estas espécies podem perder esta energia através de colisões com outros electrões, átomos ou moléculas para produzir espécies de fases neutras ou libertar a energia sob a forma de fotões. A energia é então muitas vezes libertada sob a forma de luz ultravioleta [8],[14].

Na descarga eléctrica, a corrente é conduzida, entre dois eléctrodos, por electrões num plasma de gás ou vapor ionizado.

O movimento dos electrões é limitado pelas colisões com átomos e iões. Algumas das colisões podem ionizar átomos, o que é crucial para manter o plasma [16].

O plasma é assim composto por electrões e iões que são influenciados pelos campos electromagnéticos e que têm inclusive a capacidade de os gerar (campos magnéticos).

O conjunto movimento de partículas – campos electromagnéticos dá origem ao comportamento colectivo das partículas de plasma, ou seja, a concentração de partículas carregadas e o seu movimento podem conduzir a campos eléctricos e magnéticos, que podem promover a influência da concentração ou movimento das partículas de plasma. Um efeito colectivo da sua notável influência é a tendência do plasma para ser neutro – o desequilíbrio

nas densidades de carga positiva e negativa cria um campo eléctrico que conduzirá o plasma na direcção da neutralidade [16].

Assim sendo, as condições básicas requeridas para gerar o plasma são:

- Fonte de energia, que pode ser electromagnética ou térmica;
- Átomos ou moléculas de um gás;
- Ocorrência a partir de situações naturais:

  - Fogo: No caso do fogo, os gases sobreaquecidos são expelidos do material, queimando e ganhando energia suficiente para se tornarem plasma.

  - Relâmpago: A "luz" do plasma é o resultado da interacção da energia eléctrica com as moléculas de água e de ar.

  - *Aurora Borealis*: A aurora é produzida através de uma interacção complexa entre a radiação solar e o campo magnético da Terra [12].

2.3 Propriedades que ditam o desempenho do processo

Os tratamentos de *Plasma Cleaning* usados neste tipo de indústria podem melhorar decisivamente a eficácia e fiabilidade de alguns processos (ex: *Wire bond*, *Ball attach*, etc). Para que estes processos tenham sucesso, devem ser promovidas as reacções químicas e físicas necessárias, o que requer uma optimização das propriedades dos iões e dos electrões ao nível do plasma. Distinguem-se, pela sua importância no processo: a energia iónica, a densidade iónica e o *DC Bias* [15].

2.3.1 Energia iónica

Como dito anteriormente, o plasma é um gás ionizado contendo igual número de partículas carregadas positiva e negativamente. A ionização destas partículas é induzida através de uma fonte de excitação inicial, tal como uma descarga RF (radiofrequência) ou uma descarga DC (corrente directa), e com uma ionização secundária através das espécies carregadas do plasma [15].

A deposição (*sputtering*) é uma aplicação comum do plasma. O termo refere-se ao fenómeno associado com as espécies carregadas que colidem fisicamente com a superfície, quebrando ligações e conduzindo à libertação do material da superfície. É importante que a energia iónica seja adequada ao processo pois contribui para a capacidade de deposição do plasma. Se, pelo contrário, existir um excesso de energia iónica, dar-se-á um bombardeamento indesejado; no entanto, se essa energia for demasiado baixa, é possível que não haja sequer bombardeamento ou então que o processo se realize muito lentamente.

Existem variadas aplicações, entre as quais a melhoria do *Wire bond*, em que é necessário um bombardeamento iónico [14],[15].

Por exemplo, durante a fabricação de *wafers*, os *dies* são expostos a ácido fluorídrico, o que resulta numa contaminação do *die* com flúor. A presença de flúor no alumínio dos *bond pads* é prejudicial à resistência mecânica dos *wire bonds* de ouro, existindo já numerosos estudos que o confirmam. A remoção do flúor e de outros contaminantes, tais como óxidos, magnésio e chumbo, é favorecida pelo componente físico do bombardeamento iónico. Nestes casos, a limpeza química ou não é eficiente, porque não permite a produção de um subproduto volátil, e/ou é necessária energia cinética adicional para catalisar a reacção química [15].

Porém, um excesso de energia pode resultar em situações indesejadas tais como deposições na zona do *bond-pad*. "Bombardear"/*sputtering* o material do *bond pad* pode conduzir à redeposição daquele material noutras partes do *die* ou *package* e a um potencial curto-circuito. Então para que se possa controlar mais eficazmente o processo, é necessário manter a energia numa gama estreita de valores [14].

2.3.2 Densidade iónica

Designa-se por densidade iónica o número de iões, de todas as espécies, presentes na região do plasma. Uma elevada densidade iónica corresponde a um aumento do número de espécies reactivas na câmara. Isto contribui para a eficácia, uniformidade e velocidade do processo de *Plasma Cleaning* [15].

Uma densidade iónica adequada e uniforme requer um equilíbrio entre a potência do processo e uma energia de reionização apropriada dentro da câmara. Sem uma densidade iónica adequada, pode ser necessário um aumento do tempo de tratamento de plasma que, por sua vez, poderá conduzir a resultados indesejados [15].

2.3.3 DC bias

O *DC bias* é um parâmetro que desempenha um papel importante nos processos de *Plasma Cleaning* e de Activação; refere-se a um potencial flutuante encontrado no eléctrodo da câmara quando ocorre o plasma [17],[15].

A formação do *DC bias* no cátodo deve-se aos diferentes níveis de mobilidade de electrões e iões. Os electrões têm uma maior mobilidade em relação aos iões pois possuem menor tamanho e são mais leves. O *DC bias* é gerado quando os electrões se acumulam na

superfície do cátodo, tornando-se estável quando os electrões e os iões alcançam a superfície à mesma velocidade. Assim sendo, a presença de *DC bias* requer a presença inicial de iões [17].

O *DC bias* aumenta à medida que as espécies carregadas se movem e se acumulam no cátodo [15]. Um *DC bias* elevado no substrato pode aumentar a energia iónica e melhorar a eficácia do *Plasma Cleaning* [17].

O *DC bias* é influenciado por factores tais como a potência, gás de processo, pressão do sistema e a proporção entre a área da superfície do cátodo e do ânodo ($A_{cátodo}/A_{ânodo}$) [15],[17].

Uma potência elevada conduz a um elevado *DC bias* devido ao facto de a densidade iónica ser maior. Da mesma forma, quando é diminuída a pressão do sistema, o percurso livre médio das partículas aumenta e o movimento electrónico torna-se mais rápido; consequentemente, esta aceleração do movimento resultará na acumulação de mais electrões no cátodo, aumentando o *DC bias* [17].

Quanto mais negativo for o *DC bias* mais eficaz será o tratamento de plasma. Sendo o *DC bias* inversamente proporcional ao quociente entre as áreas do cátodo e do ânodo, o *DC bias* será tanto maior quanto mais pequena for a área do cátodo relativamente à do ânodo [15].

2.5 *Plasma Cleaning* – Processo Industrial

É inquestionável que as produtividades tendem a ser cada vez mais elevadas, e, desta forma, é essencial que se adoptem processos eficazes e simultaneamente mais rápidos.

O plasma a baixa pressão para tratamento e limpeza de superfícies é um método eficiente, que sustém técnicas versáteis de modificação de propriedades de superfície de materiais, apresenta custos razoáveis e é amigo do ambiente [18].

Enquanto que determinados processos químicos de limpeza não são ideais porque não conseguem penetrar nas pequeníssimas vias (presentes nas multicamadas dos substratos) e têm até dificuldade em atacar determinados materiais constituintes das unidades, o processo *Plasma Cleaning* supera todas estas limitações devido à natureza penetrante que lhe é inerente e à capacidade de um controlo preciso do processo [13].

No caso específico do fabrico de substratos, a tecnologia *Plasma Cleaning* implica uma série de parâmetros críticos e processos que devem ser tomados em atenção.

As inovações da tecnologia em materiais PCB e o uso de geometrias cada vez mais pequenas têm conduzido a um aumento de requisitos e exigências do processo *Plasma Cleaning* a diferentes níveis ao longo do ciclo de produção.

O tratamento por plasma pode ser usado para activação de superfícies e remoção de contaminações sem criar qualquer tipo de subproduto perigoso e alterar qualquer propriedade do material a tratar [19],[20].

No caso específico do *Wire bond,* o processo de *Plasma Cleaning* remove as contaminações e torna a superfície limpa e activa, resultando numa diminuição da ocorrência de delaminações na interface. Não há dúvida que a contaminação da superfície é a principal causa da baixa resistência do *wire bond* e da fraca adesão de superfícies [21],[22].

2.5.1 Processo

O Processo de *Plasma Cleaning* traduz-se em três etapas principais, nomeadamente:

(I) criação de vácuo na câmara;

(II) a injecção de gás e ignição do plasma e a ventilação;

(III) remoção das unidades [11].

Na Figura 7 é possível visualizar a sequência de etapas que compõem o processo de tratamento por plasma.

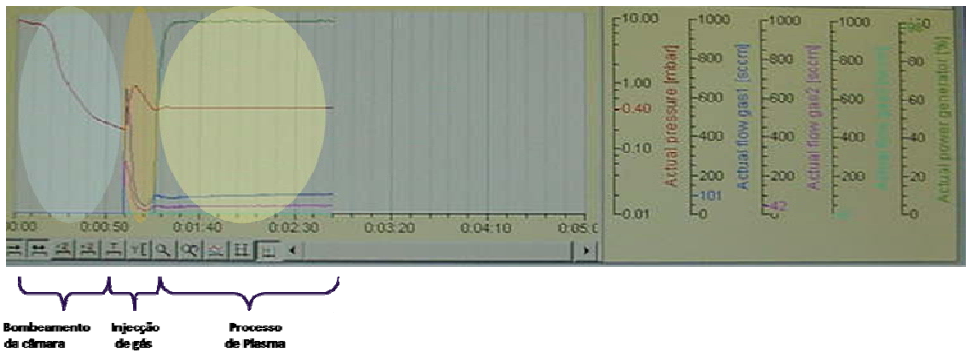


Figura 7 – Sequência do processo de tratamento por Plasma (Monitor do equipamento) [23]

Os parâmetros de trabalho são totalmente controlados e seleccionados antes do início de cada ciclo. Cada protocolo é elaborado de acordo com o tipo de material a processar [11].

O vácuo é criado na câmara através de uma bomba de vácuo; segue-se a injecção de gás de processo na câmara de vácuo e o fornecimento de energia, assistindo-se ao início da "descarga" de plasma. A câmara de vácuo, também conhecida por câmara de reacção, é basicamente o local onde a reacção de plasma acontece [11],[24],[25].

A energia pode ser aplicada, por exemplo, sob a forma de energia térmica, radiação ou campo eléctrico [25].

O plasma forma-se quando uma corrente electromagnética de radiofrequência ou microonda é aplicada a gases específicos. Os mesmos gases reagem com cadeias de

hidrocarboneto formando gases voláteis que serão evacuados da câmara através do sistema de exaustão [26].

Nesta altura, a pressão do processo deverá rondar os 75 – 750 mTorr[1]. O gás é ionizado dentro da câmara, e o material é então exposto e sujeito ao plasma. O gás é fornecido continuamente ao processo e o contaminante é removido. Depois de respeitado o tempo de tratamento (que pode normalmente ser entre 1-30 min), a câmara é ventilada e o material é removido [11].

Na Figura 8 apresenta-se um esquema do processo de plasma em que os iões de oxigénio do plasma reagem com contaminantes (hidrocarbonetos) produzindo monóxido e dióxido de carbono, que são aspirados.

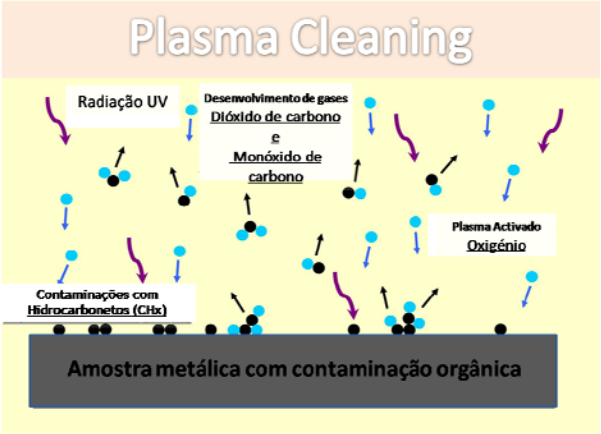


Figura 8 – Esquema do processo de *Plasma Cleaning* [26]

2.5.2 Modos de actuação

De uma forma geral, o *Plasma Cleaning* actua sob duas formas distintas:

a. *Remoção de camadas de produtos orgânicos*

O material é atacado quimicamente (por exemplo, por oxigénio), e, devido à elevada energia das partículas do plasma, as impurezas são retiradas e dissociadas em pequenas moléculas, podendo desta forma ser mais facilmente removidas. Para além disso, a existência de vácuo e o aquecimento da superfície conduzem à vaporização de grande parte das impurezas [11].

Na Figura 9 é possível observar, de forma esquemática, o fenómeno de remoção de contaminantes orgânicos através do *Plasma Cleaning*.

[1] A unidade de pressão no S.I. corresponde a Pascal, no entanto, no entanto, nesta dissertação adoptou-se o mTorr por ser a unidade usada nos equipamentos desta unidade industrial, facilitando assim a directa correspondência ao protocolo usado.

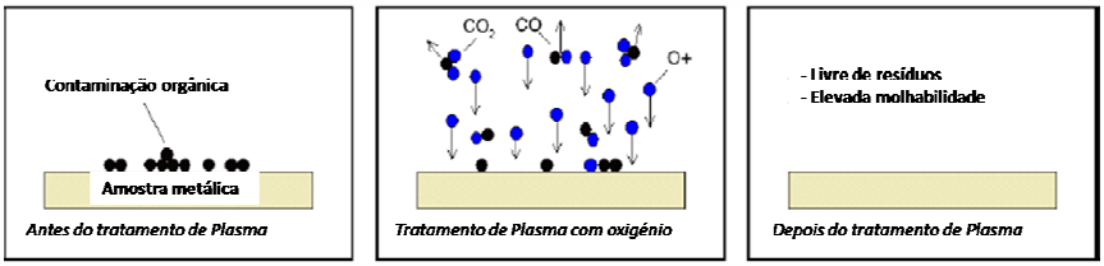


Figura 9 – Esquematização do processo de *Plasma Cleaning* actuando sobre contaminantes orgânicos [11]

b. Redução de óxidos

O metal (constituinte da amostra metálica) reage quimicamente com o gás do processo, despoletando todo o processo de redução de óxidos da superfície tratada. Como gás do processo é utilizado hidrogénio puro ou uma mistura com árgon (ver Figura 10) [11].

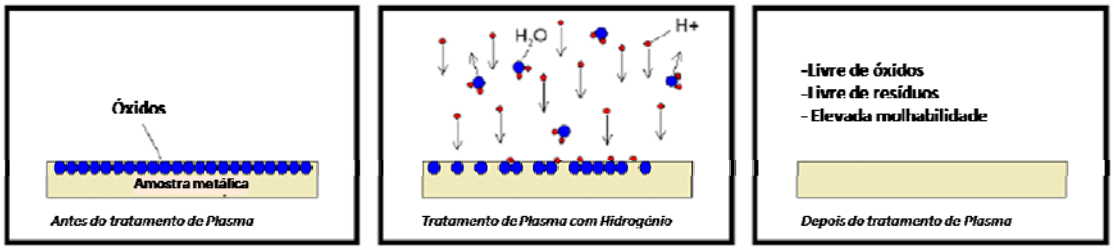


Figura 10 – Esquematização do processo de *Plasma Cleaning* actuando sobre os óxidos [11]

Os efeitos produzidos pelo processo de *Plasma Cleaning* resultam da acção das espécies activas geradas pela interacção do(s) gás(es) do processo com o plasma [27].

Duas entradas importantes a considerar neste processo serão o *Gás de trabalho* (de alimentação) – o qual poderá ser reflectido, adsorvido, absorvido, ou reagir quimicamente com a superfície, e as *Espécies activas* – que originam directamente ou indirectamente as colisões neutrão-electrão e, consequentemente, as reacções químicas no plasma [27].

No entanto, as reacções entre as espécies activas do plasma e do substrato não são só influenciadas pelo tipo de gás, mas também pelos parâmetros mais importantes do processo plasma (ver *Cap*. 2.6): potência aplicada, pressão no interior da câmara e duração do processo. Tais reacções podem ser divididas em processos químicos e físicos.

Nos **processos** de plasma **químicos**, os radicais livres reagem quimicamente com os componentes da superfície das amostras. Este processo pode conduzir à formação de pequenas moléculas que são bombeadas através da bomba de vácuo, sendo designado por limpeza química. Para além disso, podem ser introduzidos novos grupos funcionais na superfície das amostras através das reacções químicas – activação de superfícies.

Nos **processos físicos**, a superfície da amostra é bombardeada por iões com elevada velocidade e energia. Durante este processo, as moléculas são fragmentadas e dissociadas, podendo ser removidas através da bomba de vácuo [10].

Cada mecanismo, químico ou físico, apresenta as suas próprias vantagens e desvantagens no que diz respeito à limpeza e activação de substratos [10].

As diferentes conjugações destes mecanismos podem resultar em modos distintos de actuação do processo *Plasma Cleaning*, já referidos anteriormente, nomeadamente a remoção de contaminações e a activação de superfícies.

Remoção de contaminações

A limpeza da superfície é vital para que seja garantida uma boa adesão dos filmes finos (revestimentos). As superfícies devem estar isentas de contaminações de modo a que se garanta estabilidade mecânica, boa condução eléctrica e térmica. As contaminações superficiais incluem: humidade, hidrocarbonetos, oxigénio, enxofre, cloro, fósforo [14].

Qualquer tipo de contaminação pode comprometer a adesão no processo de fabrico de circuitos integrados. As contaminações podem surgir de produtos químicos utilizados no processo de fabrico dos circuitos integrados das *wafers*, de determinados tipos de resinas ou gorduras oriundas de materiais do substrato ou de materiais adesivos, de contaminações do próprio ar ou até mesmo de algum eventual contacto com a pele humana [14].

É extremamente difícil evitar a contaminação da superfície durante o processo de fabrico. As contaminações da superfície podem influenciar os processos de adesão de variadíssimas formas. No caso do *Die bond*, as contaminações podem reduzir a energia superficial e a molhabilidade da superfície pela gotícula de solda. Elas conduzem à delaminação do *mold* e, no caso extremo, à origem de fissuras. No *Wire bond*, podem mesmo induzir um aumento da taxa de fractura das ligações estabelecidas durante este processo [14].

Um dos problemas principais é, sem dúvida, o facto de a interface *mold compound/solder resist,* normalmente caracterizada por uma débil adesão, resultar em delaminações [14].

A remoção de contaminações da superfície por plasma é considerada um processo de ablação em que o bombardeamento físico e o ataque químico constituem a chave dos processos envolvidos. Por isso, este processo envolve o uso de energia química e/ou física do plasma para remover contaminações à escala de alguns mícron [8],[19],[28].

O processo *Plasma Cleaning* remove contaminantes orgânicos tais como solventes orgânicos residuais, resíduos de resinas, óxidos, entre outros. Tal como já foi referido, este

processo aplica o desgaste (erosão), sendo os iões positivos, constituintes do plasma, os responsáveis pelo bombardeamento da superfície. Este processo de ablação pode retirar as partículas contaminantes da superfície assim como torná-la rugosa (ainda que a uma escala atómica). Os valores de rugosidade podem ser determinados por Microscopia de Força Atómica [8],[19],[28].

O processo químico é largamente aplicado a situações em que se pretende remover materiais residuais com dimensões inferiores a alguns mícron, tais como filmes orgânicos e óxidos. O processo químico utiliza a redução ou oxidação por meio dos radicais de fases gasosas [8].

De uma forma generalizada, os contaminantes da superfície sofrem cortes nas cadeias que os constituem, através da influência de iões, radicais livres e electrões do plasma, até o seu peso molecular ser suficientemente baixo que permita a sua volatilização no vácuo [19],[28].

O aparecimento de contaminações na fase precedente ao processo de *Wire bond* contribui para uma brasagem pobre e insuficiente que, por sua vez, levará a uma fraca resistência à fractura e ao aparecimento de vazios (*voids*) – dois dos defeitos mais usuais na indústria microelectrónica [8].

Na preparação dos *bond pads* pode ser utilizado um processo químico, físico ou ainda uma combinação de ambos, usando árgon e oxigénio como gases de trabalho. Um plasma baseado em oxigénio trará vantagens na medida em que os radicais de oxigénio reagem quimicamente com a resina, originando um gás que pode ser extraído da câmara de vácuo. Tem vindo a ser demonstrado, ao longo do tempo, que o plasma de oxigénio é bastante eficaz na remoção da resina do *die*. Nos casos em que se observa a presença de óxidos, deve ser aplicado um processo físico para preparar as superfícies dos *bond pads* [8].

Tem vindo a ser demonstrado que um tratamento com árgon às unidades de PBGA conduz a uma melhoria da resistência à tracção da *wirebond*, à volta de 20% [8]. No entanto, e como teremos oportunidade de referir mais adiante, o tratamento, única e exclusivamente com árgon, pode trazer alguns inconvenientes, sendo o principal a heterogeneidade de resultados no interior da câmara.

A oxidação do metal pode actuar como uma barreira física para o *Wirebond* e para o *solder reflow*. Um processo combinado físico-químico, usando árgon e hidrogénio, pode reduzir os óxidos metálicos. Por exemplo, a redução do óxido de cobre a cobre metálico é conseguida, num plasma de hidrogénio, através da reacção dos radicais de hidrogénio com o

óxido de metal [8]:

$$CuO + 2H \rightarrow Cu + H_2O$$

Mesmo na ausência de uma fonte de contaminação, a ablação originará rugosidade na superfície e proporcionará uma maior área superficial para *wirebond*, resultando numa melhoria da uniformidade dos *bonds* [8].

Os métodos convencionais de limpeza, tais como a limpeza mecânica ou química, seguidos de um determinado ciclo de cura, oferecem já bons resultados. No entanto, e segundo algumas investigações realizadas na indústria, a "ultra-limpeza" (entenda-se limpeza ultra eficaz) só é obtida com o processo de *Plasma Cleaning* [29].

O *Plasma Cleaning* é um método fácil, relativamente económico, e que requer instalações simples. Para além de comportar baixos riscos, oferece excelentes resultados em termos de limpeza [29].

O *Plasma Cleaning* é adequado para a remoção de filmes de espessura reduzida, especialmente de hidrocarbonetos e de óxidos, que persistem depois de uma limpeza convencional. Um parâmetro importante a ter em conta, e que deve ser muito bem escolhido consoante as diferentes formas de remoção de contaminantes, é o gás de trabalho a ser utilizado no processo.

O oxigénio remove contaminantes por oxidação, enquanto outros gases inertes, como o árgon, limpam por acção mecânica [29].

Activação de superfícies

A activação de superfície actua no sentido de aumentar a energia superficial do material, permitindo um consequente aumento de adesão, nomeadamente nos processos de *Mold*, *Die bond*, entre outros [14].

O plasma de activação de superfícies utiliza gases, tais como oxigénio, árgon, hidrogénio ou a mistura destes três gases que, quando expostos ao plasma, se dissociam e reagem com a superfície, criando diferentes grupos funcionais na superfície. Desta forma, é possível controlar o tipo de grupo que é introduzido através da selecção do gás do processo [8],[19].

Os diferentes grupos funcionais alteram a reactividade química da superfície. Os grupos funcionais novos possuem fortes ligações químicas com o material e têm a capacidade de favorecer as ligações com adesivos, promovendo assim uma melhoria da adesão. Os radicais OH, COOH, NH_2 e F são alguns exemplos de grupos introduzidos mais recentemente [8],[10].

A selecção do gás e o tipo de superfície determinam o grupo funcional que será substituído na superfície [8].

Nas aplicações microelectrónicas, a activação de superfície pelo plasma antes do *Die bond* promove um melhor contacto, um aumento da transferência de calor e a minimização do aparecimento de vazios (*voids*) [8].

A activação pode facilmente ser comprovada através da imersão das partes tratada e não tratada em água. Nas partes não tratadas, é característica a formação de gotas. Ao contrário, as zonas tratadas são totalmente molhadas pela água [23]. A "resistência" da activação pode ainda ser testada também por determinados métodos que serão descritos mais à frente.

A principal função da "descarga" do plasma neste tipo de aplicações é gerar iões e espécies activas. Estas espécies resultam de colisões inelásticas electrão-neutrão, tendo a população de electrões uma temperatura cinética característica, a temperatura electrónica, cujo valor ronda os 2-10 eV. Estas temperaturas cinéticas relativamente elevadas (quando comparadas com as temperaturas de espécies neutras) fornecem electrões suficientemente energéticos para promover tais processos inelásticos, como a ionização, a excitação, e a desintegração molecular, quando colidem com os constituintes do plasma [27].

Na produção de circuitos microelectrónicos, este tipo de prática (tratamento de superfícies) exige quartos limpos (e dispendiosos) e conjuntos de ferramentas muito específicas. O requisito para ataques rápidos traduz-se em elevados fluxos de espécies activas do plasma, que resultam de elevadas densidades de plasma [27].

Assim, para que, em termos industriais, se consigam efeitos importantes, os plasmas utilizados para o tratamento de superfícies devem ter uma densidade de electrões suficientemente elevada para permitir os fluxos de espécies activas necessários, mas não excessivamente elevada para não danificar as unidades que são sujeitas a tratamento [27].

2.5.3 Equipamento

O equipamento típico de Plasma consiste em quatro componentes principais: a câmara de vácuo, eléctrodos, sistema de vácuo e gerador de potência [13].

Na Figura 11 está representada a estrutura de um sistema de Plasma com os seus principais componentes.

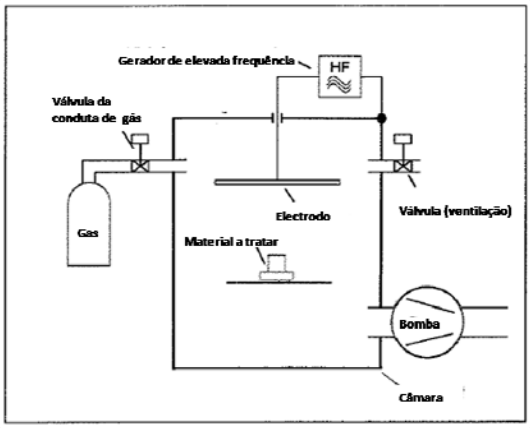


Figura 11 – Estrutura básica do sistema de Plasma [11]

Para aplicações em PCB's, as *magazines* (que contêm as unidades) são colocadas, de modo manual ou automático, entre dois eléctrodos localizados dentro da câmara. A câmara é colocada à pressão pretendida. O sistema de vácuo é utilizado para manter a pressão (que, neste caso, é baixa; ronda os 80 mTorr). O fornecimento de gás é feito a um fluxo específico. Uma vez atingida a pressão desejada, é aplicada a potência aos eléctrodos, iniciando-se assim o processo de plasma [13],[14].

A amostra é então processada por um período de tempo pré-definido. Depois de cumprido o tempo de processo, a câmara é ventilada e as amostras podem então ser retiradas [14].

Figura 12 – Interior de uma câmara de Plasma, na fase do processamento por plasma [14]

O gás do processo é ionizado e dissociado através da aplicação da energia. Normalmente os geradores operam numa gama entre os kHz e os MHz.

O processo a Plasma resolve alguns problemas comuns associados à produção de PCB's, tais como incrustações de resinas, resíduos, adesão fraca e activação da superfície. O equipamento do plasma de tratamento tem-se modificado com os avanços da tecnologia na produção de PCB's. A uniformidade de tratamento do processo é um parâmetro de aplicação crítico. O *design* dos equipamentos mais recentes assegura uniformidade de processamento,

permitindo fiabilidade (reprodutibilidade) de resultados de lote para lote. No entanto, existem outros factores, tais como o *design* do eléctrodo, o fluxo do gás e a exaustão, que influenciam igualmente, de forma relevante, a uniformidade do processo [13].

Os sistemas utilizados em linha para esta aplicação são equipamentos com **eléctrodos** em paralelo. Este tipo de sistemas é bastante versátil uma vez que permite ajustar e remover os eléctrodos. A possibilidade de adicionar ou remover eléctrodos, ou ainda de ajustar a altura dos mesmos, permite configurar a câmara de acordo com as necessidades de cada processo. Os eléctrodos são tipicamente produzidos em aço inoxidável ou alumínio, podendo o material variar de acordo com a aplicação requerida.

Como já foi referido, o **gás** é introduzido na câmara através dos controladores *mass flow*. A regulação precisa dos débitos (*mass flow*) de cada gás do processo é um factor crítico para o sucesso do tratamento. Os rácios de controlo de gás e os fluxos são essenciais para o sucesso do processo. Devido ao facto de as espécies de gás activas "esgotadas" serem "aspiradas" da câmara, o produto que se encontra mais perto das entradas de gás será tratado mais rapidamente. Por este motivo, dever-se-á promover uma distribuição uniforme de gás para assegurar um tratamento idêntico de todas as unidades [13].

A bomba de vácuo representa umas das "peças" fundamentais de um plasma. A bomba deve ter capacidade para remover rapidamente os subprodutos. As aplicações de limpeza requerem um vácuo reduzido (5 mTorr a 1 Torr) [14].

2.6 Parâmetros do processo Plasma

A escolha correcta dos diferentes tipos (e sua relação) de gases de processo e das diferentes configurações de eléctrodos torna possível uma optimização do processo de forma a obter-se o máximo de eficácia, e, ao mesmo tempo, enquadrar e cumprir as exigências requeridas, que aumentam com o desenvolvimento de novos produtos e materiais.

De entre todos os parâmetros do processo, distinguem-se como parâmetros "chave" aqueles que apresentam maior relevância e importância para o processo [10].

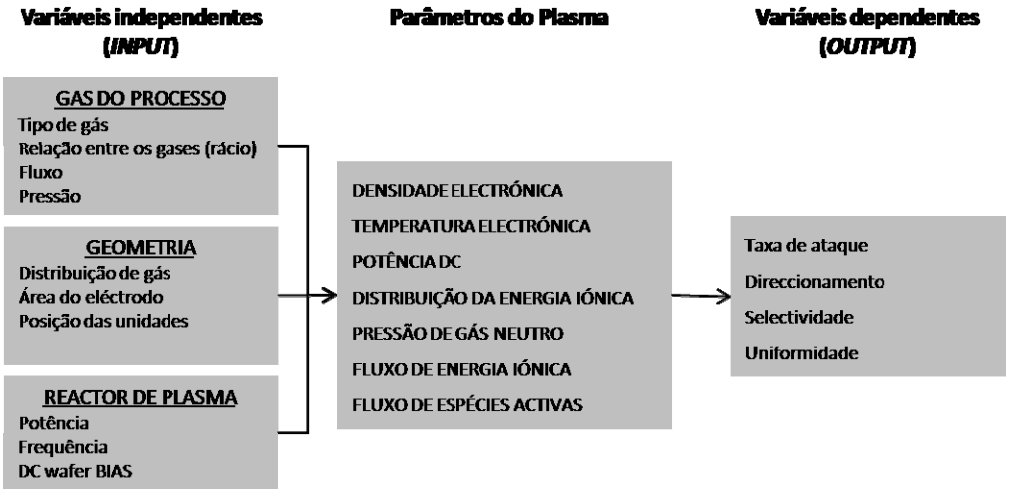
A variação da potência aplicada e da pressão no interior da câmara podem influenciar fortemente o resultado do processo, sendo por esta razão necessário elaborar um protocolo específico e diferenciado, para cada um dos produtos e respectivos requisitos de processo, de forma a serem alcançados valores máximos de eficácia [10].

A maioria dos processos físicos de limpeza requer elevada potência e baixa pressão de modo a ser conseguido um valor máximo para a relação aceleração/energia de iões. Uma potência elevada permite aos iões adquirirem elevada velocidade e energia, enquanto as

baixas pressões maximizam a distância média que cada ião pode percorrer antes de colidir com outra espécie do plasma. A influência de cada parâmetro será aprofundada mais à frente [10].

Na Quadro 1 estão descritas as variáveis de entrada (*input*) e de saída (*output*) do processo de plasma, bem como os parâmetros associados.

Quadro 1 – Parâmetros de entrada e de saída do processo Plasma



2.6.1 Frequência

A potência e a frequência a que o plasma opera podem constituir um papel importante no desempenho do plasma.

A aplicação da corrente alternada de frequência variável no processo pode influenciar e induzir as propriedades eléctricas e químicas do plasma. A baixas frequências, os electrões são capazes de responder às oscilações do campo eléctrico.

À medida que a frequência da corrente do plasma aumenta, os electrões oscilarão mais, provocando inúmeras colisões com os neutrões. A elevadas frequências, a tensão de operação será menor, para a mesma dissipação de potência. A frequências inferiores à frequência de transição (aproximadamente 1 MHz), os iões podem atravessar a magazine antes do campo eléctrico se inverter. Então, abaixo de 1 MHz, o processo assegura uma melhor condutividade eléctrica [30],[31].

A frequência da corrente é uma variável independente bastante importante no processo Plasma. A ela estão associados dois parâmetros que em muito fazem depender a eficácia do processo Plasma: a energia e a densidade iónica, já anteriormente referidas.

Para frequências de corrente elevadas, a energia iónica diminui; no entanto, a densidade iónica comporta-se de forma contrária. Na Figura 13 é possível visualizar, de forma simplista, o comportamento destas três variáveis [14].

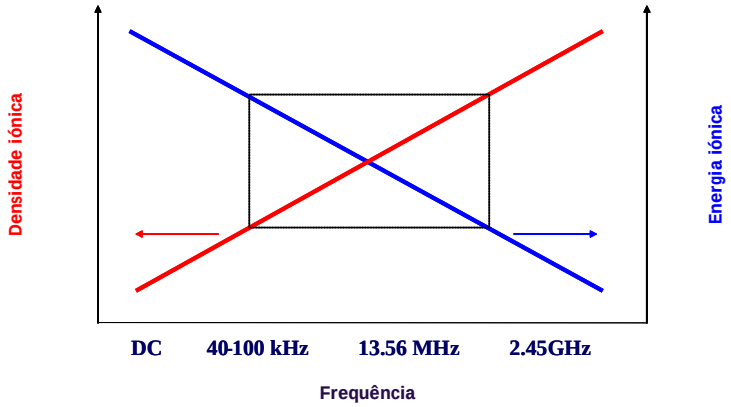


Figura 13 – Relação da frequência vs densidade iónica, e da frequência vs energia iónica [14]

O Plasma pode apresentar regimes de funcionamento distintos designados de modos. Os modos do plasma dividem-se em duas categorias: a primária e a secundária [10].

De uma forma global, o plasma primário é o modo mais comum em que, para serem activados, os substratos são colocados directamente no campo electromagnético, entre os eléctrodos, na câmara de vácuo; por sua vez, os plasmas secundários são gerados a jusante e exteriormente ao campo magnético, e usados para tratamento de plasma a substratos extremamente sensíveis, ou partes que não têm capacidade para tolerar um forte bombardeamento iónico [10].

Modos do Plasma

- Plasma Primário

O plasma primário é o único em que é utilizada rádio-frequência para gerar a descarga, geralmente entre os eléctrodos. As amostras ou os substratos a serem tratados pelo plasma são colocados directamente no campo electromagnético, entre eléctrodos, sendo o produto então processado na área entre os eléctrodos – o campo primário do plasma. As espécies activas que executam o trabalho no plasma são os iões e os radicais livres. Como têm um tempo de vida relativamente curto, assistindo-se a processos de recombinação e reacção, estas espécies devem ser constantemente renovadas. A renovação é feita através da aplicação contínua de um campo electromagnético que assegura uma elevada uniformidade de activação da superfície, ataque e remoção de contaminações [15],[32].

O plasma primário é capaz de gerar *DC bias* negativo nos eléctrodos. O *DC bias* negativo é o resultado do aumento de carga negativa no cátodo. O *DC bias* é extremamente útil quando são requeridos ataques agressivos e anisotrópicos (como por exemplo, segundo uma direcção perpendicular à superfície do eléctrodo) devido ao facto de aumentar o bombardeamento iónico da superfície da amostra. Em determinados plasmas, o *DC bias* é dissipado para terra durante o processo de plasma. Desta forma, a descarga electroestática (ESD), devida ao aumento de carga, não é concentrada [32].

Existem duas variantes de plasma primário: o Plasma Directo Direccional e o Ataque iónico reactivo (RIE) [32].

O primeiro permite que a amostra seja colocada quer no cátodo, quer no ânodo, ou até mesmo na descarga flutuante.

O posicionamento da amostra num plasma directo é determinado pelo processo requerido, pelas propriedades químicas e físicas da amostra e pela quantidade tratada. O cátodo é normalmente mais agressivo que o ânodo. A limpeza, a activação de superfícies e o ataque são mais rápidos no cátodo do que no ânodo; no entanto, é importante considerar também possíveis efeitos como o aumento de temperatura e o bombardeamento iónico intenso [32].

Na Figura 14 está representado um sistema de Plasma Directo Direccional de árgon entre cátodo e ânodo.

Figura 14 – Plasma Directo Direccional, entre dois eléctrodos, um cátodo (P) e um ânodo (G), e aplicando Árgon como gás de processo

Por outro lado, o ânodo é ligeiramente menos agressivo e normalmente limpa e activa a superfície mais uniformemente e sem aumento excessivo de temperatura. No entanto, se a amostra for colocada entre os dois eléctrodos, serão garantidas ao plasma condições intermédias às fornecidas no cátodo e no ânodo. Contudo, não subsiste qualquer dúvida para o facto de a chave da compreensão e escolha do eléctrodo (ou direcção) mais adequado para uma dada operação de ataque ou de limpeza ser a experiência [32].

O ataque iónico reactivo (RIE) é normalmente utilizado em aplicações de análises de falhas ou quando são exigidas determinadas propriedades nas superfícies a serem “atacadas”.

Esta é uma forma extrema de plasma directo que utiliza uma pequena área da superfície dos eléctrodos que, por sua vez, se encontram pouco espaçados. É utilizado um elevado campo eléctrico para iniciar o plasma. A combinação destes dois factores (elevada proximidade e alta potência) resulta num aumento do nível do *DC bias*, e, consequentemente, na formação de um plasma RIE altamente anisotrópico e agressivo [32].

Na Figura 15 está representado um exemplo de Ataque iónico reactivo de O_2 e CF_4 entre ânodo e cátodo.

Figura 15 – Ataque iónico reactivo (RIE), entre dois eléctrodos, um cátodo (P) e um ânodo (G), e aplicando como gás de processo o CF_4 e O_2

- Plasma Secundário

O plasma secundário é utilizado para materiais que poderão apresentar algum tipo de sensibilidade a um ou até mesmo a todos os componentes do plasma primário. Os tempos de processo são geralmente mais longos para os plasmas secundários devido ao facto de quer a concentração, quer a energia das espécies activas, serem mais reduzidas no plasma secundário [32].

O plasma secundário apresenta igualmente duas variantes: o *Plasma secundário Downstream* e o *Plasma Free-ion*.

O *Plasma downstream* é gerado a jusante da descarga primária e contém os mesmos tipos de espécies activas que o plasma primário, muito embora com energia mais baixa. Os iões e electrões da descarga primária são bombeados para uma câmara de plasma secundário. Este tipo de plasma inicia-se a partir destes iões e electrões e é mantido com gás de processo adicional na câmara secundária. Este modo de plasma apresenta atributos e limitações idênticos ao plasma primário, à excepção de uma deficiente uniformidade e da quantidade tratada [32].

Na Figura 16 está representado um exemplo de um sistema de *Plasma Secundário downstream* de árgon.

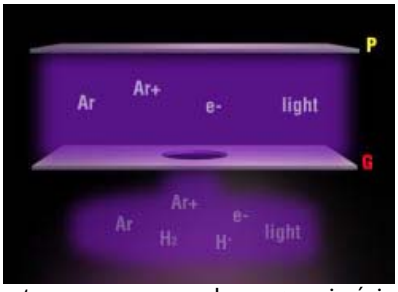


Figura 16 – *Plasma secundário downstream*, em que a descarga primária (primeira fase) se inicia entre dois eléctrodos, um cátodo (P) e um ânodo (G), com posterior bombeamento de iões e electrões para a câmara de plasma secundário (zona inferior)

Por outro lado, existe o *Plasma Free-ion*, em que as amostras só são expostas aos radicais do plasma gerado e não aos iões e fotões. Este tipo de plasma é um plasma quimicamente activo e é aplicado a processos em que se regista elevada sensibilidade ao bombardeamento iónico ou à exposição à luz ultravioleta.

Na Figura 17 está representado um sistema de *Plasma Free-ion* de O_2 com a presença de um cátodo e de um ânodo.

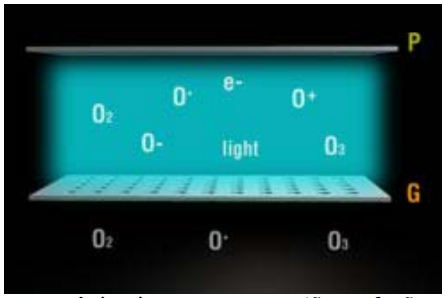


Figura 17 – *Plasma Free-ion*, com 'filtragem' de elementos como iões e fotões. Neste processo a amostra é exposta somente aos radicais do plasma.

Quer o plasma primário quer o secundário estão totalmente direccionados para a modificação de superfícies, estando aptos para muitos tipos de substratos ou de materiais. A selecção do modo de plasma mais apropriado depende de factores como o processo requerido de modificação de superfície, as propriedades química, física e eléctrica do material a processar e a capacidade exigida [32].

A maioria dos sistemas encontrados neste tipo de indústria, que utiliza DC e microondas, é condicionada pela geração de plasma secundário. No caso de DC, é utilizada a configuração *Downstream* porque as voltagens DC não são eficientes, tornando-se então necessária a utilização de tensões extremamente altas para iniciar a excitação. A exposição a tensões elevadas poderá ser altamente prejudicial para o produto [15].

As frequências a aplicar podem variar entre [14]:

- DC (Corrente contínua);
- Baixa frequência (40 kHz – 100 kHz);
- Radiofrequência (13,56 MHz);
- Microondas (2,45 GHz) [14].

DC (Corrente contínua)

Normalmente, na configuração escolhida para sistemas DC, utiliza-se um filamento de tântalo (ou de um material idêntico tal como o tungsténio) para activar plasma de árgon muito intenso na câmara primária. A força magnética é então usada para extrair iões da cavidade da câmara do processo, onde é ionizado o plasma secundário de hidrogénio. A força magnética é aplicada no sistema no sentido de melhorar a uniformidade da distribuição das espécies [15].

Tal como nos sistemas microondas, a configuração pode limitar a escolha do gás do processo. Por exemplo, não é recomendável que se utilize oxigénio na medida em que este queima muito rapidamente o filamento de tântalo, altamente dispendioso. Um outro aspecto importante e problemático é o facto de, ao longo do tempo, se encontrarem contaminações do filamento sobre as peças processadas nas câmaras [15].

A carência de espécies iónicas na câmara de plasma pode ser benéfica em processos agressivos. Porém, é importante lembrar que a frequências RF (13,56 MHz), a energia é baixa, o plasma está a potencial neutro e não cria uma ameaça ESD. Actualmente, os iões desempenham um papel importante em aplicações para este tipo de indústria na medida em que aumentam a densidade do plasma e propiciam as reacções [15].

40-100 kHz (baixa frequência – LF)

Para valores de frequência menores, temos comprimentos de onda maiores. A 40 kHz, o comprimento de onda é 339 vezes maior que a 13,56 MHz, ou seja, iões excitados a 40 kHz têm um nível energético muito mais elevado que os encontrados a frequências elevadas. No entanto, daqui surgem dois aspectos que poderão ser menos favoráveis. O primeiro refere-se à presença de electrões de elevadas temperaturas, o que faz aumentar a temperatura do plasma e, consequentemente, a temperatura das unidades processadas. A segunda consequência é a presença de iões de elevada energia, que poderão ser benéficos para o *sputtering*, mas indesejáveis para outros tipos de aplicações [15].

Além disto, a esta frequência, há um aumento da impedância, e os sistemas de baixa frequência não estão normalmente projectados para suportarem variações de impedância. Consequentemente, há uma elevada perda de energia devido à elevada impedância presente a esta frequência. Esta perda resulta numa redução significativa da densidade iónica. Consequentemente, a eficácia do fornecimento de potência não é igual à do plasma a 13,56 MHz. Podem existir alguns benefícios em trabalhar com comprimentos de onda maiores e energias de plasma menores, como nos sistemas de 40 kHz; porém, estes benefícios perdem-se em sistemas que utilizam a configuração de plasma secundário.

13,56 MHz

Esta frequência oferece a vantagem de aumentar a energia iónica realizada a 2,45 GHz sem as complicações da impedância correspondente.

Com a optimização da densidade iónica, o sistema garante um aumento do controlo sobre as energias iónicas. Com as densidades e energias iónicas optimizadas, é possível desenvolver-se uma larga extensão da configuração de câmaras, incluindo sistemas de plasma primário e secundário. A oportunidade de seleccionar o modo de plasma permite flexibilidade no desenvolvimento do processo, o que conduz a resultados superiores em todas as aplicações [15].

2,45 GHz (microondas)

A 2,45 GHz o plasma pode muito provavelmente não ser homogéneo. O facto do comprimento de onda ser menor (comparativamente às outras frequências menores) faz com que o alcance das espécies não seja muito elevado, aumentando a probabilidade de existirem zonas não abrangidas pelo plasma.

No entanto, com este tipo de frequências, o plasma apresenta a taxa de ataque mais elevada comparativamente a processos com outras frequências e mesma potência.

A Tabela 1 procura sintetizar, de uma forma simplista, as vantagens e desvantagens correspondentes a cada uma das gamas de frequência.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das diferentes frequências

FREQUÊNCIA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
40 kHz	• Solução mais económica • Robustez • Possibilidade de obter uma maior homogeneidade • Possibilidade de elevada taxa de ataque • Eficácia de aprox. 90%	• Para a mesma taxa de ataque, é necessário maior potência que a 13,56 MHz • Extremamente caro • Eficácia de aprox.50%
13,56 MHz	• Possibilidade de elevada taxa de ataque • Homogeneidade superior à de 2,45 GHz • Para a mesma potência, a taxa de ataque é mais elevada que a 40 kHz	• Investimento (instalação) dispendioso
2,45 GHz	• Económico • Relativamente robusto • A mais elevada taxa de ataque para a mesma potência • Eficácia de aprox. 60%	• Investimento (instalação) dispendioso • Componentes de vidro • Plasma não é homogéneo devido ao pequeno comprimento de onda

Apesar de cada frequência apresentar as suas próprias vantagens, a frequência de 13,56 MHz oferece a melhor gama de escolhas no desenvolvimento do processo.

Normalmente, os sistemas de plasma RF de baixa frequência podem ser construídos a baixos custos porque não requerem o desenvolvimento de uma configuração complexa ou de um sistema de variação de impedância. Eles podem também ser eficazmente utilizados em aplicações em que se torna vantajosa a utilização de uma elevada potência [15].

Os sistemas *Microonda downstream* requerem um menor desenvolvimento em termos tecnológicos [15].

A escolha de sistema de plasma DC oferece a vantagem de um fornecimento de potência mais económico [15].

Considerando os requisitos das aplicações IC, os sistemas a 13,56 MHz garantem a maior flexibilidade e os melhores resultados [15].

2.6.2 Potência

O valor da potência aplicada ao sistema de plasma afecta vários parâmetros do plasma, nomeadamente a temperatura do eléctrodo. O factor mais dirigido para a potência do plasma é o *DC bias* do sistema, sendo este directamente proporcional à potência.

Com a utilização de elevada potência a baixa temperatura, são obtidas melhores energias iónicas, promovendo a melhoria de ataque devido ao bombardeamento iónico [14].

Realmente, a temperatura é dependente da potência, mas não só. Existem outros parâmetros com os quais a temperatura varia.

A variação da temperatura do substrato durante o ataque envolve diversos factores que podem afectar positiva ou negativamente os resultados. Características como a taxa de ataque, a selectividade, a morfologia e a uniformidade podem reflectir pequenas alterações na temperatura do substrato. Elevadas temperaturas podem implementar uma melhoria de ataque químico mas também podem causar rugosidade na superfície, bem como um ataque mais isotrópico [33].

O controlo da temperatura do substrato pode ser conseguido operando o plasma a baixa potência ou aumentando a pressão. Aumentando a potência, o bombardeamento iónico vai também aumentar, provocando um aumento de temperatura do substrato [33].

A baixas pressões, a quantidade de calor transferido diminui. Inversamente, em situações em que são desejadas elevadas temperaturas, o mesmo é conseguido com uma potência elevada e com uma diminuição da pressão [33].

De uma forma geral, uma potência elevada conduz a uma diminuição do tempo de processo, a um aumento da taxa de ataque, a um aumento da temperatura e a uma baixa uniformidade de ataque [14].

2.6.3 Configuração da câmara

A configuração dos eléctrodos representa um papel importante na taxa e na uniformidade de ataque. A selecção dos materiais do eléctrodo tem um efeito significativo na capacidade de alguns sistemas para atacar determinados materiais. A partir do momento em que há a possibilidade de alguns eléctrodos poderem ser atacados e atingidos/bombardeados, uma inadequada selecção do eléctrodo pode resultar numa contaminação induzida e numa diminuição de rendimento ou alterações constantes de dimensões do eléctrodo, para além de induzir processos não-reprodutíveis ou não-uniformes [33].

Por exemplo, os eléctrodos de alumínio podem ser bombardeados com flúor ou atacados por gases contendo cloro. Por sua vez, os eléctrodos de alumina são resistentes aos gases que contêm flúor, mas podem ser lentamente atacados por gases contendo cloro.

O facto de os eléctrodos não serem paralelos pode também resultar num ataque não uniforme e num contacto insuficiente entre as unidades, podendo o eléctrodo afectar a taxa de ataque e respectiva uniformidade [33].

Outros factores a ter em conta aquando da selecção de um eléctrodo são os possíveis efeitos de aquecimento. Os eléctrodos que não são activamente arrefecidos atingem muitas vezes temperaturas muito elevadas. Este aquecimento pode ter um efeito negativo ou positivo na taxa de ataque, dependendo do sistema e do material a ser removido [34].

O espaçamento entre os eléctrodos constitui igualmente uma variável para a taxa de ataque. Espaçamentos curtos entre os eléctrodos conduzem geralmente a uma melhoria da taxa de ataque dado que o plasma é confinado a uma área menor. Pelo contrário, o aumento da área entre eléctrodos conduz a uma diminuição da taxa de ataque mas a uma melhoria em termos de uniformidade [35],[36].

Qualquer alteração do espaçamento entre eléctrodos induz também alterações na densidade do plasma no *DC bias*; consequentemente, o efeito do bombardeamento de iões será também alterado [33].

2.6.4 Pressão

A pressão do plasma pode ser considerada um dos parâmetros mais importantes do processo. A pressão é a força média que as moléculas dos gases exercem sobre as paredes da câmara. A utilização de baixas pressões implica a aplicação de um tempo de processo mais longo [14],[33].

Nos sistemas em que o primeiro mecanismo do ataque por plasma é o ataque químico, um aumento da pressão na câmara resulta num aumento de espécies activas presentes [33].

Pelo contrário, em sistemas em que o bombardeamento iónico é a primeira etapa, aumentar a pressão não trará qualquer efeito notório, embora a pressão do sistema possa influenciar a densidade e a energia iónica. Por exemplo, atacando Si num plasma CF_4/O_2 a pressões reduzidas, o mecanismo dominante é o bombardeamento iónico e o resultado é um ataque anisotrópico [33].

A pressão do sistema também influencia o *DC bias*. Num sistema de iões reactivos, um aumento da temperatura reduzirá o *DC bias*. A baixas pressões, a temperatura dos electrões diminui, o que resulta num aumento no *DC bias*. Então, nestes casos, a taxa de ataque poderá ser reduzida pelo aumento da pressão [34].

Em sistemas de elevadas pressões, são necessários baixos picos de voltagem que conduzem a médias baixas de energias iónicas, ou seja, como a pressão aumenta, o fluxo de iões aumenta mas a energia iónica diminui [37].

A pressão de operação determina o comprimento do percurso livre médio das espécies ionizadas e activas no plasma; sendo estas duas variáveis inversamente proporcionais, o percurso livre médio aumenta com a redução da pressão de operação [10].

Se a pressão do processo é elevada, as partículas energéticas experimentam um elevado número de colisões com outras partículas antes de atingirem os *bond pads*, reduzindo assim a sua capacidade de limpeza [36].

A baixas pressões, o percurso livre médio das espécies é mais longo, permitindo uma difusão pela magazine. Desta forma, e devido ao facto de as magazines estabelecerem uma espécie de barreira física, o tratamento de plasma em magazines deve ocorrer a baixas pressões (por exemplo 100 mTorr) de modo a optimizar a eficácia do processo [17].

Assim sendo, o comprimento do percurso livre médio determina o modo como o plasma penetra em locais de pequeníssima dimensão, sendo que, para um percurso livre médio mais longo, a probabilidade dos iões bombardearem a amostra é mais elevada [10],[38].

Para processos químicos são utilizadas elevadas pressões (200 – 800 mTorr), o que resulta numa elevada concentração de espécies activas e numa elevada velocidade de ataque. No caso dos processos físicos, será conveniente a aplicação de baixas pressões uma vez que estas promovem um percurso livre médio longo, garantindo uma elevada concentração de espécies depositadas.

2.6.5 Gás e concentração

A densidade do plasma é um factor importante para a limpeza na medida em que está directamente correlacionado com a taxa de reacção e, consequentemente, com o tempo de limpeza requerido [38].

O tipo de gases e respectiva concentração são parâmetros de controlo críticos para o sucesso da aplicação.

O plasma de hidrogénio actua quimicamente; os átomos de hidrogénio reactivos reagem com os contaminantes (óxidos) na superfície e produzem moléculas de água sob a forma de gás que são então removidas do sistema por meio da bomba de vácuo.

O plasma de oxigénio actua quimicamente; os átomos de oxigénio reagem com os contaminantes (carbono), produzindo monóxido e dióxido de carbono.

O plasma de árgon realiza-se através de um processo físico em que os átomos activos de árgon bombardeiam fisicamente a superfície, removendo as contaminações da superfície [14].

Na Figura 18 é possível observar, de forma esquemática e simplificada, o comportamento de cada um dos gases referido anteriormente.

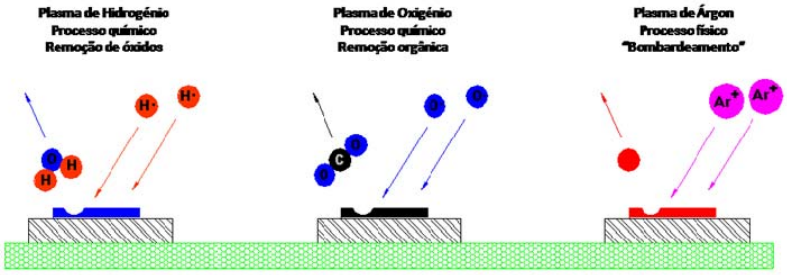


Figura 18 – Comportamento de alguns gases, durante o tratamento por Plasma

a) Árgon

Um plasma de limpeza baseado em árgon é geralmente conveniente porque remove todo o tipo de contaminações através do bombardeamento iónico (*sputtering*) sem desencadear uma reacção química ou oxidação da superfície do substrato. Usando plasma de árgon, os contaminantes são literalmente removidos da superfície do substrato a nível molecular, e "retirados" da câmara antes que possa ocorrer a sua re-deposição. Além disso, o plasma de árgon é eficiente para muitos tipos de contaminações devido ao facto de não ser selectivo e remover diferentes contaminantes a taxas idênticas [39].

Para além de ser efectivo para remoção de contaminações, o plasma de árgon aplica-se na criação de rugosidade, na activação de ligações químicas e em situações que requerem elevadas taxas de molhabilidade da superfície [36].

O processo físico nos plasmas de árgon funciona como que segundo uma forma de "ataque" mais suave em que, em processos de ataque são removidas elevadas quantidades de material (1 mícron); contudo, em processos de limpeza, permite a remoção de menores quantidades de material (2 a 5 nanómetros) [14]:

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$$

$$Ar^+ + \text{Contaminante} \rightarrow \text{contaminante volátil}$$

Os processos de limpeza baseados em árgon podem remover camadas com cerca de 100 Å (ou mais) de espessura da superfície do substrato, em cerca de 30 segundos, o que, na maioria dos casos, é suficiente para remover a contaminação "alvo" [36].

Em processos de ataque, é requerida uma maior potência e tempo ou um plasma mais reactivo. Porém, é importante que haja um equilíbrio de variáveis e de condições pois é

possível que, no sentido de se obter um bom processo de limpeza, se incorra no erro de promover uma remoção excessiva de material [14].

Segundo estudos efectuados (mais especificamente com uma fonte microondas a aproximadamente 7 mTorr [14]), tratamentos de plasma com 100% de Ar apresentam grandes heterogeneidades de resultados nas unidades, para diferentes locais da câmara. Neste caso (100% Ar,), a limpeza realiza-se através de acção mecânica e não através de reacção química, resultando numa forte variação da corrente iónica dentro da câmara nos diferentes locais. A adição de oxigénio vai resultar numa melhoria da limpeza. O tempo de processo requerido deverá ser proporcional ao fluxo de oxigénio activado.

Os sistemas de tratamento de plasma comerciais podem ser utilizados para limpezas efectivas de contaminações orgânicas, de flúor e de óxidos de superfícies de uma variedade de substratos da indústria microelectrónica [39].

b) Oxigénio

O plasma de oxigénio baseia-se na oxidação de compostos orgânicos não voláteis que são transformados em compostos orgânicos voláteis, tais como dióxido de carbono e água, e que, desta forma, podem ser rapidamente removidos da câmara de vácuo:

$$O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^-$$
$$O + \text{Orgânico} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

A taxa de oxidação dos compostos orgânicos varia com a concentração de oxigénio, e, deste modo, para uma elevada pressão (200-800 mTorr), a velocidade de tratamento também será maior. É preferível o uso do oxigénio ao árgon dada a elevada rapidez com que a limpeza é executada. A desvantagem da utilização do oxigénio reside no facto de, devido à sua oxidação, o substrato poder ser inoportunamente descolorido – caso típico de substratos metálicos ou de substratos com componentes metálicos. O oxigénio pode também ser muito agressivo para determinadas interfaces. Para minimizar a oxidação e possíveis danos, pode ser utilizado árgon ou uma mistura de árgon/oxigénio [14].

c) Hidrogénio

O hidrogénio é o gás de eleição quando se pretende remover os óxidos presentes na superfície. O hidrogénio pode ser misturado com árgon para promover um aumento da taxa de remoção.

Neste tipo de plasma, é importante não esquecer a inflamabilidade do hidrogénio, e ter os devidos cuidados com o seu manuseamento [14].

Uma outra preocupação com este tipo de plasma é a armazenagem do gás, que deve ser devidamente projectada e aplicada ao sistema.

As principais aplicações do plasma de Hidrogénio são a limpeza de metais sem ocorrência de oxidação e também a remoção das camadas de óxidos da superfície dos metais [14].

2.6.6 Tempo de processo

O tempo de plasma é estabelecido em função do tipo de material a processar e do tipo de aplicação. O tempo de processo deve ser suficiente para assegurar um tratamento adequado, mas nunca excessivo, para que se evitem danos resultantes de exposições de duração exagerada [40].

No caso de o tempo de processo ser longo, maior será a quantidade de material removido. No entanto, a rapidez do ataque está directamente relacionada com alguns parâmetros, nomeadamente: a potência (rapidez de ataque favorecida por elevada potência), a pressão (rapidez do ataque favorecida por elevada pressão), o tipo e concentração de gases e a configuração da câmara e eléctrodos. Assim, uma minimização do tempo de processo traduz-se numa maximização da quantidade tratada [14].

2.7 Métodos de avaliação do Processo *Plasma Cleaning*

Na produção de dispositivos microelectrónicos, o material depositado após limpeza por plasma deverá ter um contacto perfeito com a superfície subjacente. Por sua vez, o material constituinte da camada de baixo deverá apresentar a máxima adesão relativamente à camada subjacente. A este nível, os tratamentos de plasma de árgon constituem uma solução atractiva uma vez que removem as contaminações sem causar danos no substrato. Com tempos de plasma curtos, o substrato não é sujeito a aquecimentos excessivos e nem se corre o risco de observar a sua danificação durante todo o processo [39].

Na realidade, a maioria dos substratos são suficientemente robustos e suportam facilmente as pequenas subidas de temperatura que podem ocorrer durante os processos de plasma de árgon curtos. Um processo de plasma típico (considerado de tempo reduzido ou curto), com uma rádio-frequência e tempos entre os 30 e 300 segundos, é altamente efectivo [40].

Além disso, os tratamentos de plasma de árgon são bastante reconhecidos pela sua capacidade para aumentar a molhabilidade de uma superfície através do processo "activação de superfícies" já anteriormente referido. Assim, o plasma de árgon promove a transformação de uma superfície hidrofóbica numa superfície hidrofílica (com elevada molhabilidade) [41],[42],[43].

A eficácia do tratamento por plasma pode ser facilmente quantificada através de um medidor de ângulos de contacto (CAM) e de um conta-gotas de água desionizada. No entanto, existem outros métodos de determinação qualitativa que podem também ser aplicados, tais como o *Ink Test* [39].

CAM – Medidor de ângulos de contacto

Como já foi referido, para este tipo de aplicações, é extremamente importante o conhecimento das propriedades dos materiais, especialmente no que se refere a propriedades como a adesão e a molhabilidade. Neste sentido, a medição do ângulo de contacto torna-se fundamental para estas áreas.

O ângulo de contacto é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido, que geometricamente se define como o ângulo formado por um líquido, sob a superfície de um sólido, no lado da interface com o gás (ver Figura 19) [45].

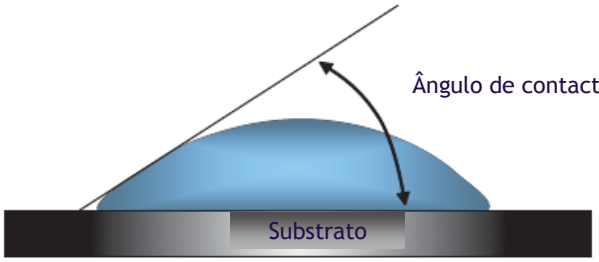
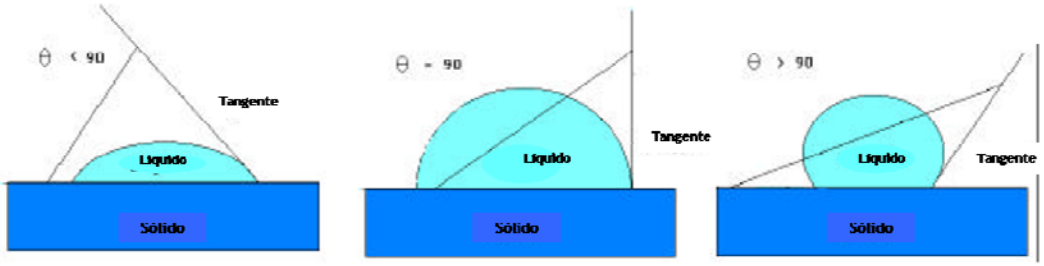


Figura 19 – Definição geométrica do ângulo de contacto entre um líquido e um sólido

O CAM (Medidor de ângulos de contacto) não é mais que um dispositivo que mede o ângulo de contacto entre um líquido e um sólido, como consequência da deposição de uma gota de um líquido com uma tensão superficial específica, sobre uma superfície. Este equipamento executa as medições através do auxílio de modelos físico-matemáticos, permitindo inferir sobre o valor da energia superficial [44].

De uma forma simplista, quanto maior for a activação e a limpeza da superfície, menor será o ângulo de contacto. Na Figura 20 estão esquematizados três tipos de comportamento de um líquido perante diferentes superfícies com características de molhabilidade distintas.



a) b) c)

Figura 20 – Esquematização do ângulo de contacto em três superfícies com características de molhabilidade distintas: (a) Molhabilidade elevada; (b) Molhabilidade média; (c) Molhabilidade baixa

Em cada uma das figuras 21 e 22 é possível observar diferentes comportamentos de um líquido perante superfícies com índices de molhabilidade diferentes, ou seja, superfícies não tratadas com molhabilidade baixa, e superfícies activadas com elevada molhabilidade.

a) b)

Figura 21 - (a) Superfície não tratada; (b) Superfície activada

a) b)

Figura 22 – (a) Superfície não tratada; (b) Superfície activada

Ink Test

Qualquer líquido ou qualquer tipo de adesivo apresenta a sua própria tensão superficial, propriedade que lhes é intrínseca. A qualidade e a durabilidade da adesão de um revestimento dependem da tensão interfacial (entre superfície a revestir e revestimento) [44].

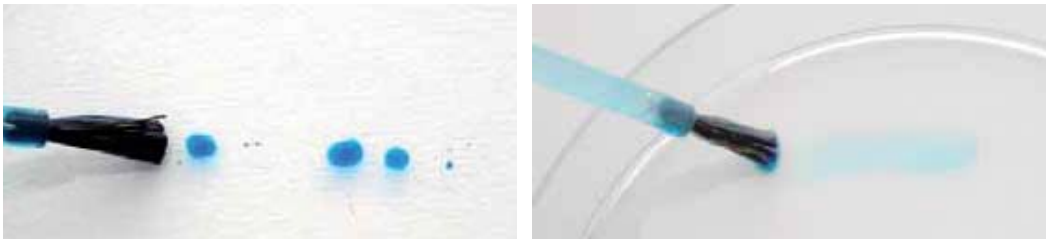
O *Ink Test* é uma ferramenta útil de suporte na estimativa da energia interfacial líquido-sólido. Este método consiste na aplicação de um líquido com tensão superficial específica na superfície a avaliar.

Se a gota (de *Ink Test*) colocada na superfície apresentar elevado ângulo de contacto (ou seja, se não houver um bom espalhamento), a energia interfacial é inferior à do líquido do *Ink Test*; este tipo de comportamento pode ser observado na Figura 23 a). Se, pelo contrário, houver uma boa molhabilidade, a energia interfacial será igual ou maior que a do líquido do *Ink Test* (ver Figura 23 b) [44].

a B

Figura 23 – Ângulo de contacto (α): (a) Exemplo de má molhabilidade – α > 90°; (b) Exemplo de boa molhabilidade – α < 90°

Na Figura 24 é possível observar a aplicação do *Ink Test* na estimativa da tensão interfacial em duas superfícies diferentes.



a b

Figura 24 – (a) Superfície não tratada (tensão superficial (γ) < 28 mN/m); (b) Superfície tratada (tensão superficial (γ) ≥ 72 mN/m)

A tensão interfacial determinada deve ser considerada como uma medida do estado superficial instantâneo do substrato uma vez que a energia superficial do líquido do *Ink Test* diminui com o aumento do tempo de armazenamento [44].

Existem *kits* de *Ink Test* para diferentes gamas de tensão superficial que são utilizados consoante a natureza do material a aplicar [46].

2.8 Impacte Ambiental

Os plasmas têm sido frequentemente utilizados na indústria de componentes para microelectrónica como etapa final de preparação e limpeza de superfícies, em detrimento dos processos de ataque por via húmida. Um factor limitativo das técnicas de *Plasma Cleaning* é a taxa a que os materiais orgânicos são tradicionalmente removidos. No entanto, e segundo estudos recentes, é possível o ataque e a limpeza por plasma ultra-rápido, controlando as condições de plasma e as misturas de gases [33].

De uma forma geral, podemos considerar como principais pontos justificativos da implementação do processo *Plasma Cleaning* [18],[42]:

- Processo amigo do ambiente. É mínima a probabilidade de se formarem subprodutos perigosos durante o processamento;
- Processo sem qualquer perigo na medida em que não existe qualquer exposição a produtos químicos tóxicos;
- Capacidade para três formas de tratamento;
- Totalmente controlável;
- Método eficiente para aplicações de tratamento e de limpeza de superfícies;
- Investimento relativamente diminuto.

O processo *Plasma Cleaning* constitui, sem dúvida alguma, uma alternativa mais desejável e favorável ao meio ambiente que os processos tradicionais à base de solventes e ácidos [33].

A limpeza industrial com solventes produz volumes acrescidos de lixo. Geralmente, o objectivo máximo dos processos de limpeza com solventes assenta na remoção de óleos orgânicos, fluxos ou polímeros das superfícies, podendo também promover adesão ou eliminar a ocorrência de corrosão. Um processo de limpeza, numa produção à escala industrial, pode gerar elevados volumes de solventes contaminados. Alguns dos solventes podem ser reciclados mas a maioria deve ser reencaminhada para incineração ou para aterros [33].

O *Plasma Cleaning* surge então como um método alternativo para a remoção de compostos orgânicos. Se um objecto está "mergulhado" numa descarga de plasma de gás com composição adequada, o bombardeamento da superfície com iões e moléculas energéticas resulta na remoção de contaminantes [47].

Num plasma comercial típico, a taxa de remoção orgânica é inferior a 0,4 m/hora. Por esta razão se justifica o facto de, nos processos industriais, o plasma aparecer como etapa final de preparação de superfícies [33].

Para que o *Plasma Cleaning* constitua uma ferramenta totalmente eficaz na minimização de produção de resíduos, o processo deve ser acelerado, maximizando a potência, de forma a ser desnecessária uma limpeza prévia [33].

Ou seja, com o crescente aumento da consciencialização ambiental da população, são exigidos cada vez mais métodos de limpeza e de processamento de materiais, assim como o desenvolvimento de técnicas inovadoras. É neste sentido que o *Plasma Cleaning* se revela um processo de limpeza totalmente inovador e amigo do ambiente [33].

3. Caracterização da superfície dos *Ball Pads*

A caracterização da superfície dos *ball pads* torna-se um elemento fundamental neste trabalho uma vez que a qualidade da superfície potencialmente afectada pelo plasma pode ditar o potencial aparecimento do defeito "*golden pad*".

Desta forma, pretendeu-se avaliar o efeito do processo de *Plasma Cleaning* na superfície dos *ball pads* (camadas de ouro) e, para efeitos de comparação, nas zonas periféricas (superior e inferior) do substrato. Dadas as técnicas a utilizar para este tipo de análise, recorreu-se aos serviços do CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

No sentido de garantir quais as técnicas mais direccionadas para este tipo de amostra, tanto ao nível das características intrínsecas ao material, como ao nível da dimensão das amostras, a fase inicial de análise dividiu-se em:

- Análise química;
- Análise morfológica.

A análise química teve como objectivo a detecção da presença de hidrocarbonetos e de óxidos à superfície dos *ball pads* através de Espectroscopia Auger. No entanto, devido ao facto da amostra em estudo não ser condutora, não foi possível identificar a presença de tais compostos à superfície dos *ball pads*.

Por outro lado, foi feita uma análise morfológica para caracterização da rugosidade dos *pads*, tendo-se recorrido à Microscopia Electrónica de Força Atómica. Não foram detectadas diferenças de rugosidade relevantes entre *pads* sujeitos previamente a plasma, o que permite concluir que o plasma que está a ser utilizado em produção não afecta significativamente a rugosidade da superfície de ouro.

Perante tais factos, a técnica de análise escolhida para o estudo da superfície dos *pads* foi o XPS – Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X. Porém, as características das amostras limitaram a identificação dos elementos presentes, tornando impossível a identificação da respectiva associação local ou a caracterização do estado de ligação química.

A análise foi feita sobre três tipos de substratos: um substrato antes de *Printing* (A), um substrato após *Mold Cure* (B) e um substrato após *Plasma BP* (C). De cada um dos substratos foram retirados três fragmentos com dimensões idênticas (área quadrada com cerca de 1 cm x 1 cm), num total de 15 amostras (Figura 25).

As amostras foram analisadas em XPS no estado bruto (de recepção) e após erosão iónica da superfície de cada amostra.

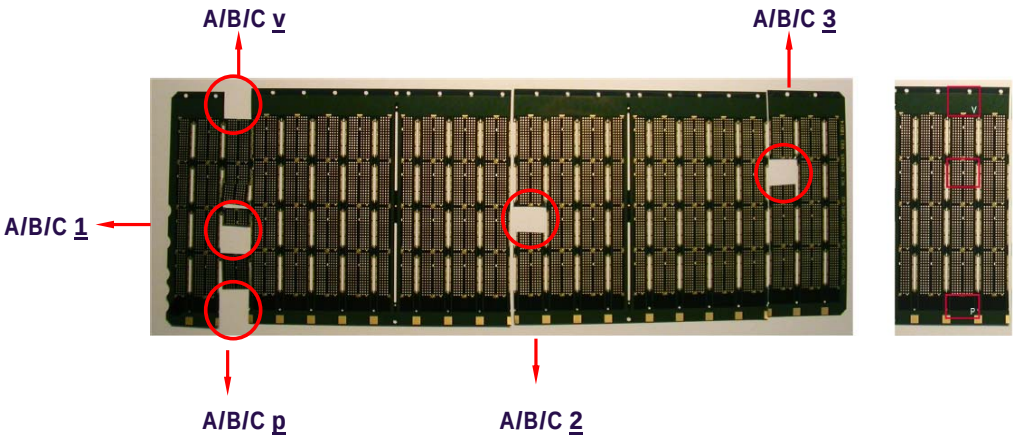


Figura 25 – Figura identificativa do posicionamento das amostras que foram retiradas, para análise, de cada substrato

Nas zonas A1/A2/A3/B1/B2/B3/C1/C2/C3 verifica-se que a superfície é composta maioritariamente por C, O e Au, contendo ainda, embora em menor teor, N, Mg, F, Cu, Si e Na. Nas três regiões internas dos substratos B e C (B1, B2, B3, C1, C2 e C3) nota-se uma diminuição do teor de F, um aumento significativo dos teores de Na e de Si, bem como um aumento da relação O/C (para mais detalhes, favor consultar Anexo A).

No que diz respeito às amostras das regiões periféricas, as amostras Av, Bv e Cv apresentam uma superfície maioritariamente constituída por C e O, contendo ainda N e Mg. Particularmente, nas amostras Av e Bv, foi detectada a presença de F, enquanto que, nas amostras Bv e Cv, foi detectada a presença de Na, Si e um aumento da relação O/C. As amostras Ap, Bp e Cp apresentam uma superfície composta maioritariamente por C e O, contendo também N e Mg em menores quantidades.

Após erosão iónica, registaram-se algumas alterações na composição de todas as amostras internas dos três substratos, nomeadamente: uma redução significativa dos teores de O e de Si, uma redução dos teores de Mg e de N, e o aumento dos teores de Ba e de S. Esta redução dos teores de O, Si, Mg e N leva a crer que qualquer um destes elementos provenha de contaminações, mas sim de constituintes da superfície. Nessas mesmas amostras verifica-se simultaneamente o desaparecimento do Na e do Cu, o que leva a supor que estes elementos sejam oriundos de contaminações de origem desconhecida.

Após esta análise da superfície, é possível observar que, em todas as zonas analisadas, se registou um aumento significativo da relação entre os teores O/C, desde o início do ciclo produtivo até *Mold Cure*, persistindo ainda em *Plasma BP*.

Até ao processo de *Mold Cure*, os substratos encontram-se contaminados com sódio (Na), de origem desconhecida. Verifica-se igualmente em todas as zonas analisadas, até ao Processo de *Mold Cure* (persistindo até ao final de *Plasma BP*), um aumento do teor de Si, o que não parece constituir uma contaminação uma vez que não desaparece totalmente após erosão iónica.

Constata-se ainda, e após erosão iónica, um aumento dos teores de Ba e de S nas superfícies dos *ball pads*.

Através desta análise foi possível verificar a existência de elementos estranhos. Dada a escassez de dados e análises a este nível, não é possível identificar a origem destes elementos.

4. Optimização do Processo de *Plasma Cleaning*

4.1 Escolha da configuração dos eléctrodos a adoptar nos Plasmas

4.1.1 Metodologia de Análise

Como referido anteriormente (Capítulo 2.6.3), a configuração dos eléctrodos estabelecida no interior da câmara influencia fortemente o processo de plasma, o que leva à necessidade de optimizar a escolha dos eléctrodos no sentido de tirar maior partido do processo. Em avaliação estiveram as *shelves power* e *ground* que poderão ser visualizadas na Figura 26, e que não são mais que, respectivamente, cátodo e ânodo.

Figura 26 – *Power shelf* e *Ground shelf* e diferentes estruturas utilizadas nesta fase do estudo

Três configurações possíveis foram alvo de avaliação:

Opção A – *Cátodo/ Cátodo*

Opção B – *Cátodo*/Ânodo

Opção C – *Ânodo*/*Cátodo*

a) b) c)

Figura 27 – Configurações dos eléctrodos em avaliação:
(a) Opção A; (b) Opção B; (c) Opção C

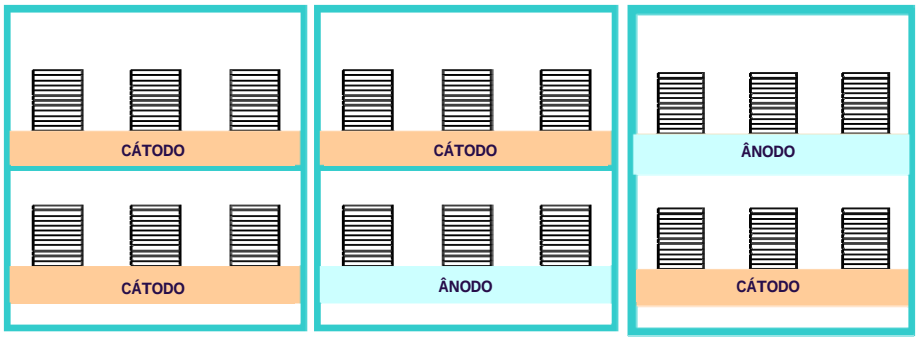
Tanto o produto escolhido como o equipamento de Plasma usado foram sempre os mesmos, tendo-se recorrido ao protocolo de Plasma indicado no Quadro 2.

Quadro 2 – Protocolo utilizado no processo de Plasma

Potência	**W**	**400**
Duração do Processo	**seg**	**120**
Pressão do Processo	**mTorr**	**80**
O_2	**sccm**	**15**
Ar	**sccm**	**20**

Este protocolo era o utilizado no ciclo de produção da empresa, pelo que foi o escolhido para protocolo base deste estudo.

Processaram-se nove lotes com este protocolo, três dos quais com a opção A, outros três com a opção B e igualmente três com a opção C, de forma a serem avaliadas as três possibilidades de configuração. Cada lote é composto por seis *magazines* completas com doze substratos cada uma.



a) b) c)

Figura 28 – Configurações dos eléctrodos em estudo

(a) Opção A; (b) Opção B; (c) Opção C

Para avaliar a eficácia das configurações dos eléctrodos consideraram-se os seguintes factores:

a) Perdas de *yield* em SBA

Sendo os *golden pads* o principal problema em análise neste trabalho, foram contabilizados os '*golden pad* sem bola extra' e os '*golden pad* com bola extra' dos lotes processados.

b) Manchas no *Mold Cap*

Um dos defeitos associado por vezes ao *Plasma BP* é o aparecimento de manchas no *Mold Cap* (na superfície do *mold compound*). Assim, tornou-se imperativo acompanhar a evolução deste defeito, em paralelo com o desenvolvimento das experiências.

Desta forma, foi feita uma inspecção a 100% de todos os lotes e realizado o mapeamento das manchas nos substratos.

De realçar que foi desenvolvido em paralelo com este trabalho um estudo mais aprofundado deste tipo de defeito, no sentido de se avaliar e analisar as possíveis causas do aparecimento das manchas de Plasma no *Mold Cap*. Esse trabalho deu origem a uma outra Dissertação de Mestrado de um colega de empresa.

c) Molhabilidade da superfície

No sentido de avaliar a eficácia do processo de plasma na limpeza da superfície, foi realizado o *Ink Test*. Esta avaliação foi feita sobre três substratos por magazine, em que os mesmos se encontravam igualmente espaçados entre si, ou seja, foram analisados todos os substratos relativos às posições 1, 6 e 12 de todas as *magazines*.

4.1.2 Resultados e Discussão

Perdas de *yield* em SBA

Os dados referentes aos *golden pads* não são infelizmente conclusivos pois não foi possível estabelecer uma relação directa entre o aparecimento deste tipo de falha e o desempenho de qualquer uma destas configurações (ver Tabela 2).

Tabela 2 – Número de *golden pads* obtidos em cada experiência de configuração dos eléctrodos

Opções	Exp nº	Lotes	*Golden Pads* com bola extra	*Golden Pads* sem bola extra
A	1	QL808284.52	0	4
	2	QL806216G11	0	0
	3	QL807080.53	0	2
B	1	QL806241G10	2	2
	2	QL806241.52	0	2
	3	QL806216G20	0	3
C	1	QL811833G10	0	0
	2	QL813234G30	3	7
	3	QL807136G30	0	0

Manchas no *Mold Cap*

Como se pode verificar, nenhuma das opções testadas promoveu o aparecimento de manchas de Plasma. É muito provável que houvesse necessidade de ampliar a amostragem a

fim de poder encontrar uma relação. No entanto, saliente-se que cada opção foi testada 3 vezes e que os resultados foram consistentes e excelentes, uma vez que nenhuma opção promoveu o aparecimento de defeitos (ver Tabela 3).

Tabela 3 – Manchas de Plasma obtidas nos lotes, para cada experiência de configuração dos eléctrodos

Opções	Exp nº	Lotes	Manchas de Plasma
A	1	QL808284.52	0
	2	QL806216G11	0
	3	QL807080.53	0
B	1	QL806241G10	0
	2	QL806241.52	0
	3	QL806216G20	0
C	1	QL811833G10	0
	7	QL813234G30	0
	3	QL807136G30	0

Molhabilidade da superfície (*Ink Test*)

A figura 29 apresenta os valores da energia superficial determinada nos substratos nas posições 1, 6 e 12, em cada magazine no interior da câmara de Plasma, para cada uma das configurações de eléctrodos analisadas.

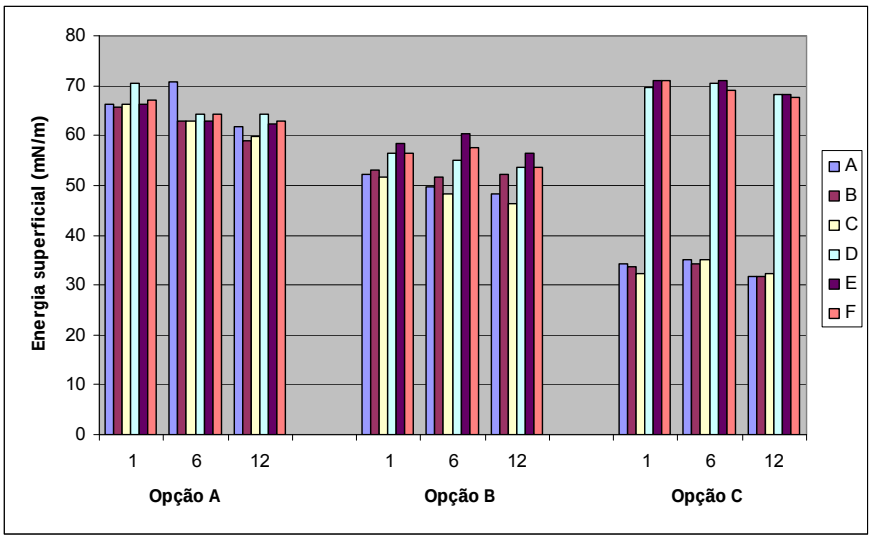


Figura 29 – Variação da energia superficial entre as diferentes opções A, B e C, relativas às posições 1/6/12

É bem visível que a opção C apresenta grande discrepância de resultados entre as *magazines* que se encontram na parte superior e inferior da câmara de Plasma. Por sua vez, e para a mesma opção, o posicionamento do substrato na *magazine* mostrou-se irrelevante.

Na figura 30 estão representados os valores médios da energia superficial obtidos em cada *magazine* para cada configuração dos eléctrodos.

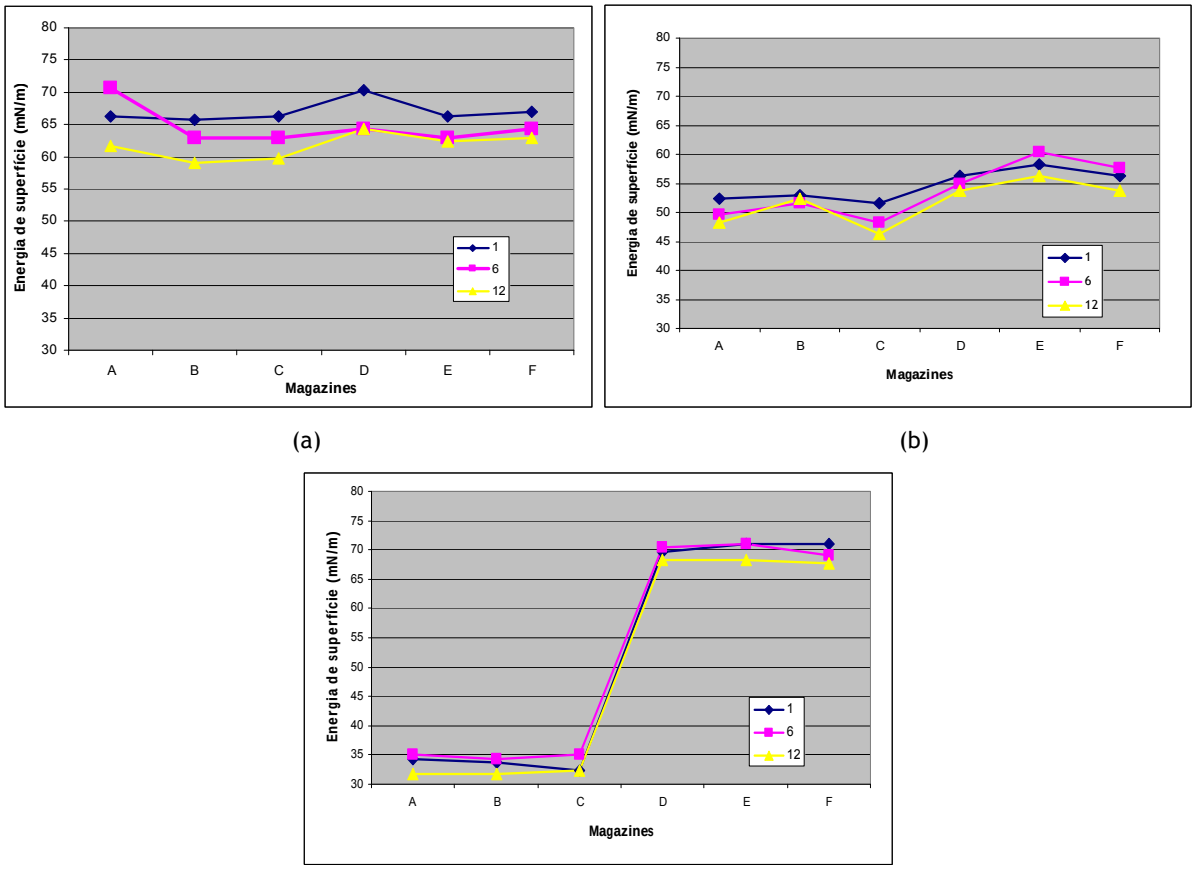


Figura 30 – Valores médios de energia superficial, por magazine, para: (a) Opção A, (b) Opção B, (c) Opção C

Na opção A obtiveram-se excelentes valores de molhabilidade, para além de elevada homogeneidade de resultados no interior da câmara. Nesta opção, apesar de não haver grande discrepância de valores entre as três posições dos substratos analisadas, verifica-se que a posição que apresenta maior índice de molhabilidade é a posição 1: a posição 12 é a que apresenta valores mais baixos. Os resultados obtidos demonstram também que a *performance* do processo é bastante idêntica entre as *magazines* que se encontram na parte superior e as *magazines* localizadas na parte inferior da câmara.

A opção B (que utiliza a conjugação cátodo/ânodo) apresenta homogeneidade de resultados, tal como a opção anterior. Contudo, é de notar uma diferença entre o comportamento dos dois eléctrodos, sendo o eléctrodo inferior (ânodo) o que apresenta melhores resultados. Comparando estes resultados com os da Opção A, verifica-se que o valor máximo da Opção B corresponde ao valor mínimo da Opção A.

Em relação à opção C (utilizando a conjugação ânodo/cátodo), os resultados foram os esperados, ou seja, o eléctrodo superior (ânodo) apresentou valores de energia superficial mínimos. Tal facto deve-se à inexistência de corrente entre superfícies ânodo, que neste caso é o eléctrodo e as paredes/"tecto" (que também funcionam como tal) da câmara. A condução deve fazer-se através de eléctrodos de diferentes materiais, neste caso PEEK (polímero) e alumínio.

Como conclusão, retira-se que a configuração de eléctrodos cátodo/cátodo é a que promove a obtenção de melhores valores de energia superficial. Perante isto, esta configuração foi a escolhida para a optimização do protocolo de Plasma.

4.2 Optimização do Protocolo de Plasma

4.2.1 Metodologia de Análise

Após a escolha da configuração dos eléctrodos no interior da câmara de Plasma, procedeu-se à optimização do protocolo de Plasma no sentido de se obter o menor número de falhas por *golden pads*, manchas na superfície do *Mold Cap* e, simultaneamente, a máxima eficácia do processo traduzida em termos de energia superficial.

Para analisar, de forma comparativa, o efeito das variáveis envolvidas no protocolo de Plasma e simultaneamente se reduzir o número de experiências, adoptou-se a metodologia de Taguchi.

O procedimento da avaliação assentou num plano de experiências (DOE) com 4 parâmetros a 3 níveis, o que corresponde a uma matriz L9.

As variáveis do protocolo a avaliar consistiram na: Potência (W), Tempo do processo (seg), Pressão do processo (mTorr) e relação entre concentração dos gases O_2/Ar (sccm). Os parâmetros seleccionados tomaram valores dentro dos limites da prática industrial para este tipo de protocolo de Plasma.

O produto e o equipamento utilizados foram os mesmos que se escolheram para o estudo anterior (capítulo 4.1).

O Quadro 3 apresenta as variáveis e os níveis adoptados no plano de experiências.

Quadro 3 – Variáveis e níveis usados no plano de experiências

PARÂMETROS	NÍVEIS		
	N1	N2	N3
Potência	400	500	600
Tempo de processo (seg)	120	180	240
Pressão de processo	80	120	200
O_2/Ar (sccm)	25/72	20/40	15/20

Os valores apresentados nas células a sombreado no Quadro 3 correspondem aos valores usados no protocolo *standard* (em produção).

O programa de experiências é apresentado na tabela seguinte.

Tabela 4 – Plano de experiências

Exp nº	Potência (W)	Tempo de processo (seg)	Pressão de processo (mTorr)	O_2 / Ar (sccm)
1	400	120	80	25/72
2	400	180	120	20/40
3	400	240	200	15/20
4	500	120	120	15/20
	500	180	200	25/72
5	500	240	80	20/40
6	600	120	200	20/40
7	600	180	80	15/20
8	600	240	120	25/72

Cada experiência foi repetida 2 vezes com a câmara de Plasma cheia (6 *magazines* com 12 substratos cada).

Como parâmetros de saída das experiências, consideraram-se as perdas de *yield* em SBA, as manchas no *Mold Cap* e a Molhabilidade da superfície (*Ink Test*), à semelhança do que se fez anteriormente na fase de estudo das diferentes configurações dos eléctrodos.

4.2.2 Resultados e Discussão

> Perdas de *yield* em SBA

Analisando a perda de *yield* por *golden pad* com e sem bola extra, verificou-se que a maior parte dos protocolos aplicados não apresentaram falhas, sendo esse número muito reduzido nas outras (ver Tabela 5).

Perante os resultados, não foi possível estabelecer uma correspondência entre os *golden pads* e os parâmetros usados.

Tabela 5 – *Golden pads* obtidos em cada lote

Exp nº	Lotes A	Golden Pad com bola extra	Golden Pad sem bola extra	Lotes B	Golden Pad com bola extra	Golden Pad sem bola extra
1	QL810032G30	0	0	QL814236G40	0	0
2	QL810015G30	0	0	QL807151.52	0	1
3	QL809336G30	2	4	QL808307.52	0	0
4	QL809146G20	0	0	QL807151G10	0	0
5	QL811127G30	0	0	QL807119.52	0	0
6	QL810221G20	0	0	QL809324G10	0	0
7	QL814048G30	0	0	QL808356G30	2	3
8	QL806320G30	0	0	QL807119G30	0	0
9	QL809262.52	0	0	QL808231G30	2	4

> Manchas no *Mold Cap*

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos para as manchas de Plasma à superfície dos substratos moldados.

Tabela 6 – Manchas de Plasma obtidas nos diferentes lotes

Exp nº	Lotes A	Manchas de Plasma	Lotes B	Manchas de Plasma
1	QL810032G30	--	QL814236G40	24
2	QL810015G30	--	QL807151.52	16
3	QL809336G30	--	QL808307.52	15
4	QL809146G20	28	QL807151G10	8
5	QL811127G30	--	QL807119.52	--
6	QL810221G20	--	QL809324G10	135
7	QL814048G30	--	QL808356G30	--
8	QL806320G30	--	QL807119G30	26
9	QL809262.52	--	QL808231G30	136

Na maioria das experiências efectuadas, para o mesmo protocolo existe um lote com manchas e outro sem manchas.

Após uma inspecção a 100% de todos os substratos, verificou-se que a localização das manchas não obedece a um padrão, não sendo possível estabelecer uma correlação directa com nenhum dos parâmetros do processo.

Perante estes resultados, pode-se afirmar que qualquer alteração de parâmetros, dentro dos limites estudados neste trabalho, não teve influência no aparecimento das manchas de Plasma.

> Molhabilidade da superfície (*Ink Test*)

A determinação da energia superficial traduz o nível de molhabilidade e o grau de limpeza da superfície que terá sido sujeita ao Processo de *Plasma Cleaning*. A Figura 31 mostra a influência das variáveis do processo na energia superficial, apresentada sob a forma de valor médio para cada nível. Na Figura 32 está representado o desvio padrão obtido para cada variável, em cada nível.

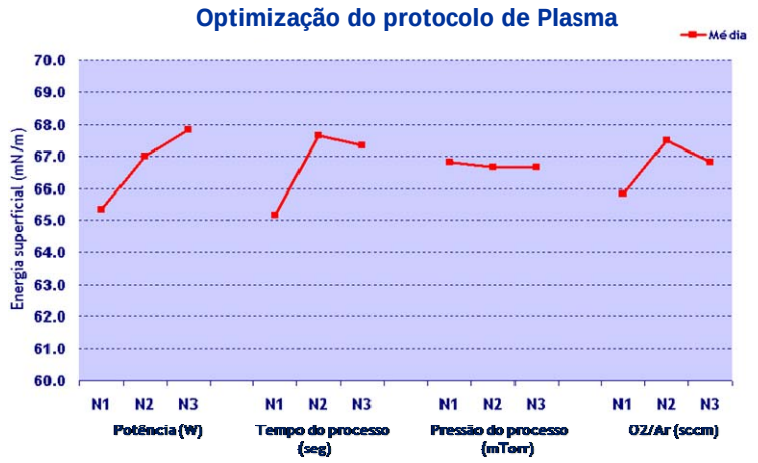


Figura 31 – Energia superficial para cada nível das variáveis do processo

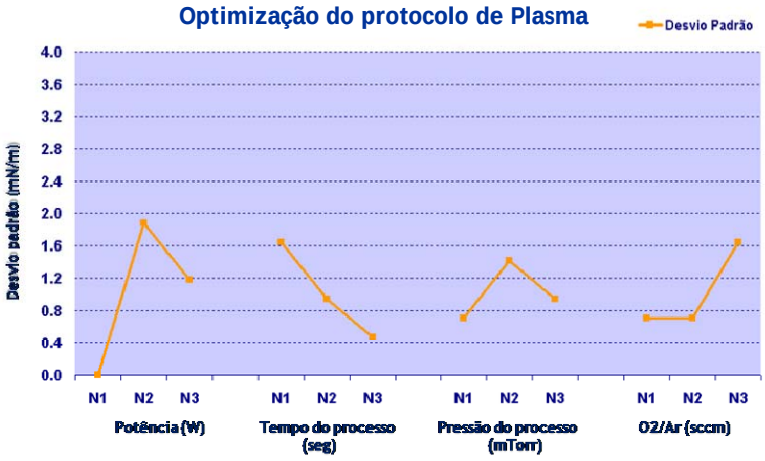


Figura 32 – Desvio padrão associado a cada valor médio de energia superficial apresentado na Fig. 31

Em relação ao parâmetro Potência, o nível 3 (600 W), foi o que apresentou maior energia superficial. No entanto, com uma potência de 400 W, também se conseguiram valores de energia superficial bem acima do valor mínimo considerado como requisito para a efectividade do Plasma (> 42 mN/m). Acresce ainda o facto do desvio padrão ser nulo e a vantagem de não se trabalhar no limite com o equipamento, promovendo o seu desgaste e o gasto supérfluo de energia.

Desta forma, coloca-se em questão a aplicação de 400 W ou 600 W, respectivamente níveis 1 e 3.

O tempo de processo que correspondeu a um melhor desempenho do Plasma foi o de 180 segundos (nível 2), tendo-se obtido maior valor médio de energia superficial e um desvio padrão aceitável.

Quanto à pressão, o valor que conferiu melhores resultados, bem como um desvio médio baixo, foi o nível 1, correspondente aos 80 mTorr.

Para os gases, a proporção favorável assume-se como sendo a do nível 2, que corresponde a 20/40 de 0_2/Ar sccm.

É de sublinhar que os desvios médios obtidos são muito baixos o que demonstra a sustentabilidade e consistência do processo.

4.3 Validação do Protocolo de Plasma

4.3.1 Metodologia de Análise

Depois de concluída a fase anterior, procedeu-se à validação dos valores escolhidos para o protocolo de *Plasma Cleaning*. Como um dos parâmetros apresentou algumas dúvidas em relação à sua escolha, foram considerados dois protocolos. Estes dois protocolos diferem somente no valor da potência: o primeiro aplica 600 W, enquanto que o segundo 400 W. O Quadro 4 apresenta os protocolos testados.

Quadro 4 – Protocolos utilizados na validação dos parâmetros escolhidos

PARÂMETROS	Protocolo I	Protocolo II
Potência (W)	600	400
Tempo de processo (seg)	180	180
Pressão de processo (mTorr)	80	80
O_2/Ar (sccm)	20/40	20/40

Como amostragem consideraram-se dois lotes e a câmara de Plasma cheia, ou seja, 6 *magazines* com 12 substratos em cada.

O produto e equipamento utilizados nesta fase foram os mesmos utilizados nas fases anteriores.

Também nesta fase foram realizados os mesmos tipos de controlo utilizados anteriormente: perda de *yield* em *Ball attach*, manchas de plasma e energia superficial.

4.3.2 Resultados e Discussão

> Perdas de *yield* em SBA

Em termos de *yield*, qualquer um dos protocolos considerados promoveu a obtenção de bons resultados. Apesar da amostragem ser pouco representativa a este nível, os resultados são considerados bastante positivos (Tabela 7). Este facto estará inteiramente ligado com os excelentes valores de energia superficial que cada um destes protocolos promove.

Tabela 7 – *Golden pads* obtidos durante a validação dos protocolos de Plasma

Protocolo	Lotes A	*Golden Pads* com bola extra	*Golden Pads* sem bola extra	Lotes A	*Golden Pads* com bola extra	*Golden Pads* sem bola extra
I	QL810312G20	0	0	QL809180G30	0	0
II	QL812013G50	0	1	AC804913G50	0	0

> Manchas no *Mold Cap*

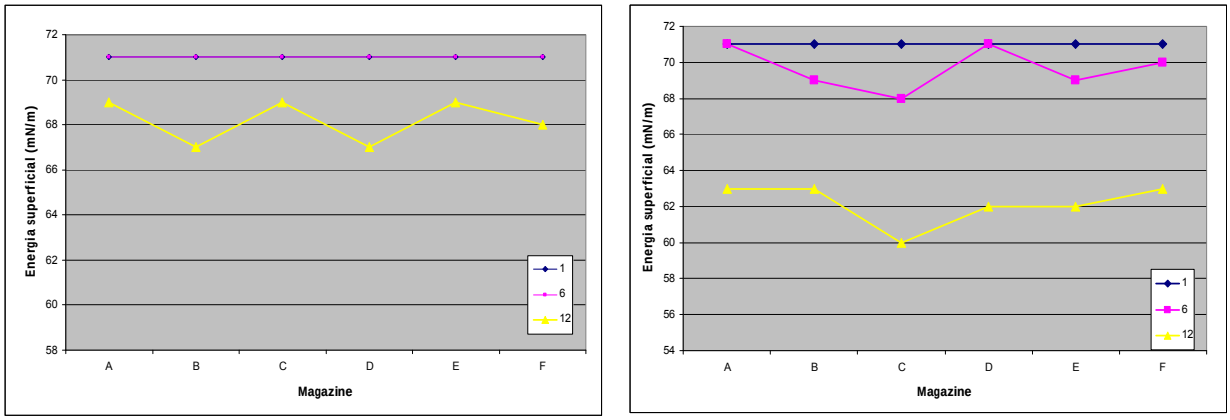
No que diz respeito às manchas de Plasma no *Mold Cap* dos substratos, estes protocolos apresentam bons resultados, pois não foram detectadas manchas de Plasma em nenhum dos lotes (ver Tabela 8).

Tabela 8 – Manchas de Plasma obtidas na validação dos protocolos de Plasma

Protocolo	Lotes A	Manchas de Plasma	Lotes A	Manchas de Plasma
I	QL810312G20	0	QL809180G30	0
II	QL812013G50	0	AC804913G50	0

> Molhabilidade da superfície (*Ink Test*)

As Figuras 33 (a) e 33 (b) apresentam os valores médios da energia superficial obtidos com os dois protocolos de Plasma.



(a) (b)

Figura 33 – Energia superficial para cada magazine processada com o protocolo I (a), e com o protocolo II (b)

A energia superficial apresentada pelos substratos que passaram em cada um destes protocolos é elevada, bastante superior ao limite imposto para o processo (42 mN/m). O protocolo II apresentou um valor pontual mínimo de 60 mN/m, superior ao requerido (> 42 mN/m).

Verifica-se em ambas as situações que a posição do substrato que apresenta piores índices de molhabilidade é a posição 12, tal como visto anteriormente na primeira fase de optimização do protocolo; em contrapartida, o substrato na posição 1 revela ter o melhor desempenho.

5. Conclusões e Trabalho Futuro

5.1 Conclusões

No presente trabalho pretendeu-se analisar o impacto de certos factores na redução do número de *golden pads* obtidos na operação de *Ball attach*.

Os principais pontos abordados foram os seguintes:

1. Caracterização do *ball pad*;
2. Configuração dos eléctrodos da câmara de Plasma;
3. Optimização do protocolo de Plasma.

De acordo com as opções tomadas e os resultados obtidos retiram-se as conclusões que a seguir se apresentam.

A configuração do interior da câmara de Plasma com a conjugaçaõ de eléctrodos cátodo/cátodo demonstrou ser a mais eficaz, promovendo uma melhor *performance* do processo comparativamente às restantes configurações estudadas, nomeadamente à cátodo/ânodo e à ânodo/cátodo.

Em relação à superfície dos *ball pads*, utilizaram-se diversas técnicas de caracterização de superfícies. No entanto, a natureza das amostras não permitiu identificar potenciais contaminações ou rugosidades que pudessem contribuir para a ocorrência de *golden pads*.

A posição do substrato nas *magazines* que conferiu melhores resultados (valores máximos) em termos de molhabilidade foi a posição 1, ou seja, o substrato que se encontra na primeira posição da magazine a contar de cima para baixo; a posição 12 (posição oposta à posição 1) foi a que apresentou os valores mais baixos. De realçar que esta constatação mostrou ser independente da posição da magazine na câmara de Plasma.

Ao longo deste estudo também se verificou que, de entre os 3 *caps* (matrizes) que constituem cada substrato, o que apresenta piores índices de molhabilidade é o *cap* central do substrato.

Em relação ao aparecimento das manchas de Plasma não foi possível obter qualquer correlação com a configuração dos eléctrodos nem com os parâmetros e respectivos níveis do protocolo de Plasma. Quanto ao padrão das manchas este revelou ser aleatório.

Para os limites de parâmetros analisados, o protocolo mais eficaz, em termos de limpeza de superfície, é o protocolo I, para uma potência de 600 W (ver capítulo 4.2.2). No entanto, e com valores a rondar os obtidos com aquele protocolo, o protocolo II (em que são

aplicados 400 W de potência) apresentou igualmente resultados muito bons (ver capítulo 4.2.2).

A um nível de produção, a utilização do protocolo II traz benefícios em relação ao protocolo I uma vez que não exige um esforço tão grande por parte do equipamento e o seu consequente desgaste (opera a 400 W e não a 600 W), e promove simultaneamente bons resultados de molhabilidade, muito superiores ao limite estipulado para o processo (42 mN/m).

A utilização da conjugação de eléctrodos cátodo/cátodo e a aplicação do protocolo II promovem uma eficácia de processo muito superior à obtida neste momento em linha. Assim sendo, propõe-se a alteração do processo neste sentido de forma a empresa obter melhores resultados em termos da *performance* do *Plasma BP*.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como continuação do projecto, sugere-se que:

- sejam estudadas diferentes concentrações de gases usadas no protocolo de Plasma (relação Oxigénio/Árgon);

- uma vez que no processo de Plasma é usado mais do que um tipo de equipamento de Plasma, deve ser feito um estudo comparativo entre os diferentes equipamentos em termos do seu desempenho;

- para o mesmo tipo de equipamento de Plasma, existem câmaras com diferentes capacidades volumétricas, o que torna indispensável aplicar-se o mesmo protocolo de Plasma para identificar possíveis diferenças de desempenho.

6. Referências bibliográficas

[1] http://dn.sapo.pt/2006/09/22/economia/qimonda_investe_milhoes_unidade_vila.html (consultado a 04/01/08)

[2] http://dn.sapo.pt/2008/05/05/economia/qimonda_portugal_ganha_producao_celu.html (consultado a 09/01/08)

[3] http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor_fabrication (consultado a 20/02/08)

[4] http://en.wikipedia.org/wiki/*Die*_preparation (consultado a 20/02/08)

[5] "Manual Técnico – Indução", Pessoas e Sistemas/Qimonda (2007)

[6] http://en.wikipedia.org/wiki/Wire_*bond*ing (consultado a 23/02/08)

[7] http://en.wikipedia.org/wiki/*Die*_attachment (consultado a 20/02/08)

[8] Dr. James D. Getty, "How Plasma-enhance surface modification improves the production of microelectronics and optoelectronics" - Technical Forum -, March Plasma Systems, Concord, Calif. (2007)

[9] C. Almeida, M. Barbosa, P. Pereira, R. Santos, "Brasagem em PCB's – Estudo e caracterização da ligação metálica após o processo de *ball* attach" (2007)

[10] Ursula Meyer*, James D. Getty**, Jack Zhao**, "Application of Plasma in Electronic Production and Packaging" - March Plasma Systems (2005)

[11] "Plasma systems for production and research" – Electronic Diener – Plasma, Surface, Technology (2005)

[12] "A guide to *Plasma Cleaning*", March, a Nordson Company (2007)

[13] Lou Fierro and James D.Getty, "Plasma Processes for printed circuit board manufacturing" – March Plasma Systems (2002)

[14] Dr. Rudy Vidael, "Leading Plasma Innovations – Plasma Technology 2002" (presentation) – March, a Nordson Company - European Sales Manage, March Plasma Systems

[15] Christa Fairfield, "Optimization of ion and electron properties in IC packaging applications – Plasma surface treatment can improve wire *bond*ing and eliminate substrate delamination", Published by March Instruments, A Nordson Company (2004)

[16] Raymond L. Boxman, David M. Sanders, Philip J. Martin, "Handbook of vacuum arc science and technology – Fundamentals and Applications" - NOYES PUBLICATIONS (2001)

[17] "Comparison of E8 e HTP Technologies" – Application Note – March Plasma Systems(2007)

[18] "Surface Preparation for improved adhesion" – application note - Published by March Plasma Systems (2006)

[19] E. Finson, S. L. Kaplan, and L. Wood, Plasma Treatment of Webs and Films, Society of Vacuum Coaters, 38th Annual Technical Conference Proceedings (1995)

[20] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo e W. D. Westwood, Noyes, Handbook of Plasma Processing Technology, Fundamentals, Etching, Deposition e Surface Interactions, Publication, Westwood, NJ, USA (1998)

[21] Y. Sung, J. -K. Kim, C Y. Yue, and J. –H Hsieh. *Bond*ing strengths at plastic en*cap*sulant-gold-plated copper leadframe interface, Microelectronics Reliability 40 (2000) 1207-1214

[22] F. Djennas, E. Prack, Y. Matsuda, Investigation of Plasma Effects on Plastic Packages delamination and Cracking, IEEE Trans CHMT 16 (1993) 919-924

[23] C.*Die*ner, J.Eisenlohr, "Plasma Technology" – *Die*ner Electronic (2000)

[24] http://www.plasmapotênciaplus.com/viewtopic.php?t=15 (consultado a 09/01/08)

[25] James D. Getty, PH.D., "Important considerations when applying Plasma to advanced packaging" – March Plasmas Systems (2003)

[26] Liyu (Steve) Yang*, Member, IEEE*, Joseph B. Bernstein*, Senior Member, IEEE*, and Kai Choong Leong, "Effect of the *Plasma Cleaning* Process on Plastic *BaII* Grid Array Package Assembly Reliability" (1998)

[27] J Reece Roth, IoP., "Industrial Plasma Engineering, Vol 2 – Applications to nonthermal plasma processing" (1997)

[28] H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, FL, USA, (1985)

[29] Sebastian Deiries, Armin Silber, Olaf Iwert, Evi Hummel, Jean Louis Lizon, "*Plasma Cleaning* – A new method of ultra-cleaning detector cryostats" - European Southern Observatory, Garching, Germany (2005)

[30] R. H. Bruce, J. Applied Phys. **52**, 7065 (1981) de [35]

[31] R. H. Bruce, Solid State Technol., p64, (1981) de [35]

[32] "Plasma modes: Primary and Secondary Plasma" – March, a Nordson Company (2006)

[33] Sugano, "Applications of Plasma Process to VLSI", p165 (1985) de [35]

[34] Salimian et al., J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1606, (1987) de [35]

[35] Aydil and Economou, Proceed. 8th Plasma Process. Symp., Electrochem Soc. p25, (1990) de [35]

[36] http://www.plasmapotênciaplus.com/viewtopic.php?t=10 (consultado a 09/01/08)

[37] A Scott D. Szymanski, Argon *Plasma Cleaning* of Fluorine, Organic and Oxide Contamination Using an Advanced Plasma Treatment System - March Plasma Systems (2006)

[38] www.nexxsystems.com/pdfs/cirrus/Cirrus80plasmaclean.pdf (consultado a 09/01/08)

[39] "Application Note #102" – KSV Instruments (2005)

[40] http://www.plasmapotênciaplus.com/viewtopic.php?t=14 (consultado a 09/01/08)

[41] Catálogo "Contact Angle Measurement For Semiconductor Substrates and Leadframes" – SCIPlasma (2007)

[42] http://www.plasmapotênciaplus.com/viewtopic.php?t=18 (consultado a 10/01/08)

[43] E. M. Liston, J. Adhesion **30**, 199 (1989) de [35]

[44] http://www.plasmatreat.co.uk/surface_tension_measurement_method.html (consultado a 09/01/08)

[45] KSV Instruments, "Application Note #102" (2005)

[46] Diener Electronic, "Plasma Technnology", First published, 2007

[47] G.S. Mathad, Proceed. 6th Plasma Process. Sympos. Electrochem Soc.,p134 (1987) de [35]

ANEXO A: Relatório técnico

U.PORTO
UNIVERSIDADE DO PORTO
CENTRO DE MATERIAIS CEMUP
WWW.CEMUP.UP.PT
Tel :226078830 Fax: 226003654

RELATÓRIO TÉCNICO

Ref: RT2007.35
Data: 2007/12/13

Cliente

Isabel Barros
Alexandra Sílvia Lopes

QIMONDA Portugal S.A.

Objectivos da Análise

Análise comparativa da superfície de três substratos por XPS, para detecção da contaminação dos "ball pads"

Amostras

Amostras analisadas (recebidas em embalagem selada):

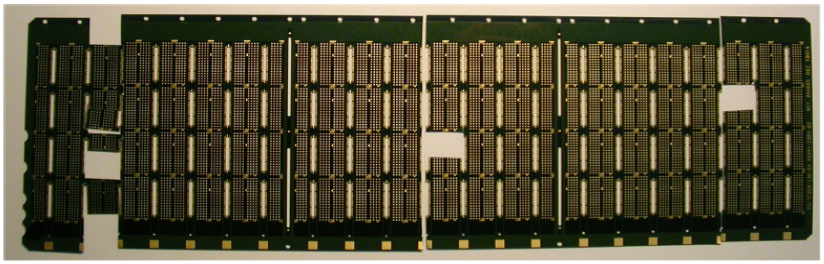
A - substrato antes de Printing (no estado em que chega à QPT)
B - substrato após PMC
C - substrato após Plasma BP

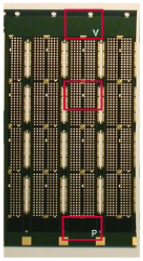
De cada um dos substratos foram cortadas três fragmentos com uma dimensão aproximada de 1cmx1cm, com uma localização correspondente às coordenadas seguintes:

A1,B1,C1 – coordenadas B-C 1/2
A2,B2,C2 – coordenadas K-L 2/2
A3,B3,C3 – coordenadas S-T 3/2

e dois fragmentos das regiões periféricos sem terminais revestidos a Au:

região do topo superior: Av, Bv, Cv
região do topo inferior: Ap, Bp, Cp





Preparação das Amostras

As amostras foram cortadas a seco, sem contacto da superfície útil com qualquer outro material, e colocadas em vácuo poucos minutos após a abertura das embalagens seladas, sendo mantidas em UHV durante todo o período de análise.

Responsável: Dr. Carlos P. Moreira de Sá | Pag. 1/2

CEMUP CENTRO DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE DO PORTO	**RELATÓRIO TÉCNICO**	**Ref**: RT2007.35 **Data:** 2007/12/13

Métodos Analíticos

Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X (XPS): VG Escalab 200A

Resultados

As amostras foram examinadas por Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X (XPS), no estado recebido e após erosão iónica da superfície de cada amostra, tendo sido obtidas e espectros globais, e de detalhe respeitantes aos elementos de maior interesse, que permitiram verificar o seguinte:

1. Todas as amostras Ai, Bi, Ci, (i=1,3) apresentam a superfície composta maioritariamente por C, O, Au, contendo também N e Mg, F, Cu, Si e Na
   - nas amostras Bi e Ci há uma redução do teor em F, aumento significativo do Na e Si, e um aumento da relação O/C

2. As amostras Av, Bv, Cv apresentam a superfície composta maioritariamente por C, O contendo também N e Mg, e ainda:
   - nas amostras Av e Bv – a presença de F
   - nas amostras Bv e Cv – a presença de Na, Si e um aumento da relação O/C

3. As amostras Ap, Bp, Cp apresentam a superfície composta maioritariamente por C, O contendo também N e Mg, e ainda:
   - nas amostras Bv e Cv – a presença de Na, Si e um aumento da relação O/C

4. Por efeito da erosão iónica (remoção de alguns nanómetros de espessura) verifica-se:
   - em todas as amostras Ai, Bi e Ci - uma redução substancial do teor em O uma redução do teor em Mg e N, e o aumento do teor em Ba e S
   - em todas as amostras Ai, Bi e Ci - o desaparecimento do Na e Cu, uma redução significativa do teor em Si.

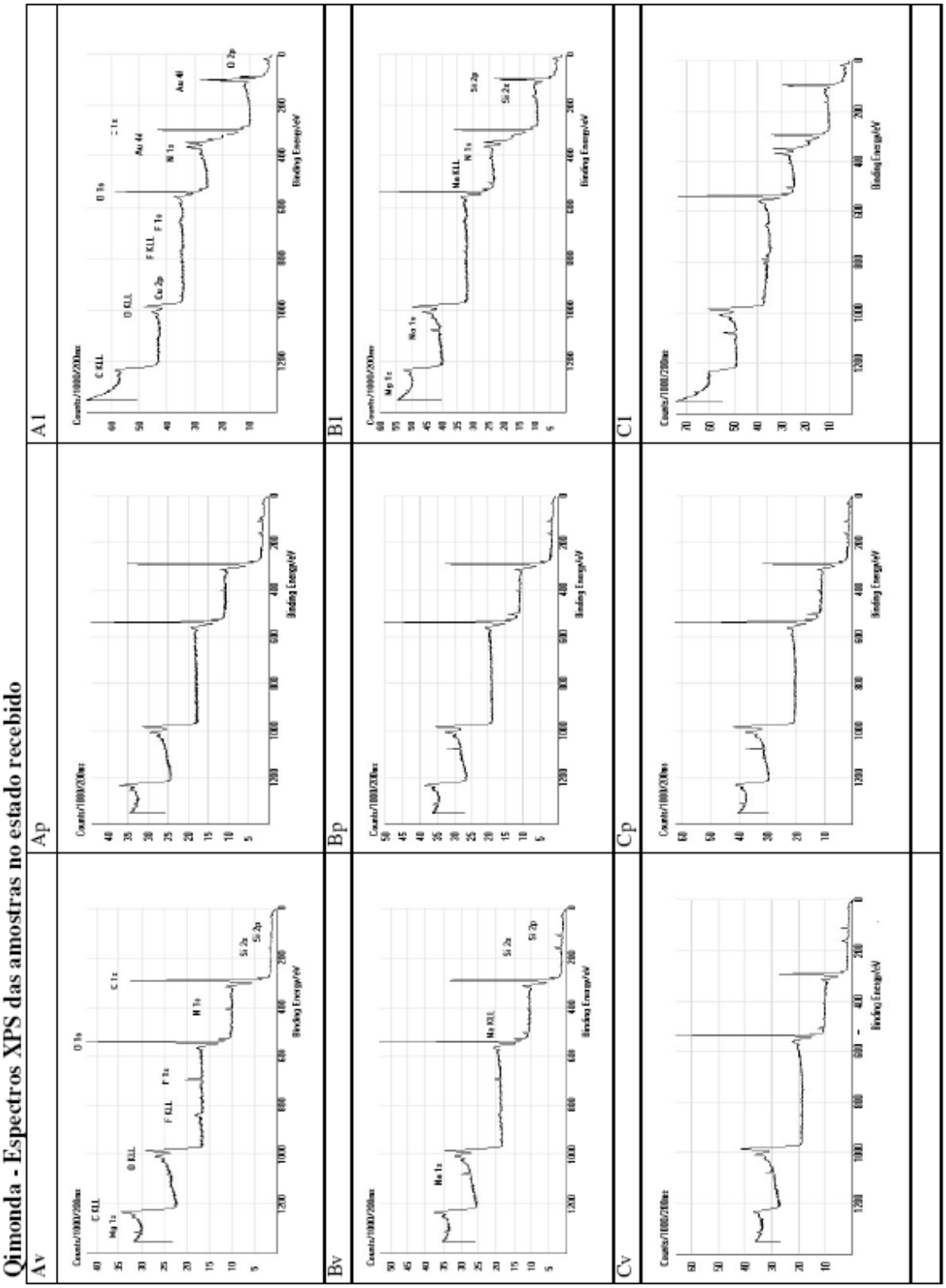
Observações:

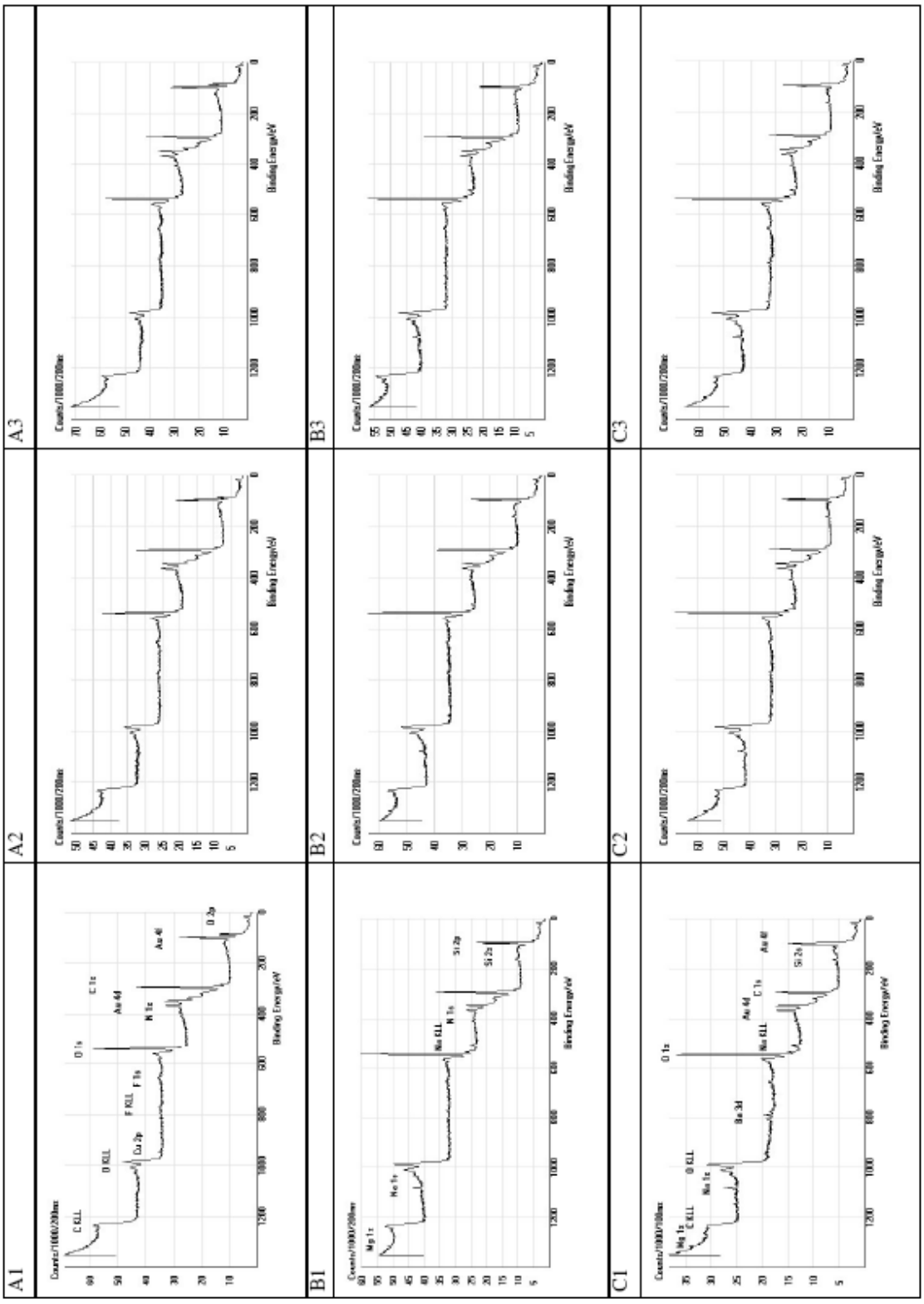
A análise XPS, no instrumento utilizado, envolve a emissão proveniente de uma superfície de cerca de 10 mm^2, que no caso das amostras das regiões com terminais revestidos a Au implica que os espectros obtidos são a soma de espectros de diferentes materiais, cuja superfície se pode mesmo encontrar a potenciais diferentes (como foi observado com os terminais de Au). Deste modo as características das amostras limitam as possibilidades de análise à identificação dos elementos presentes e tornam impossível a identificação da respectiva associação local ou caracterização do estado de ligação química.

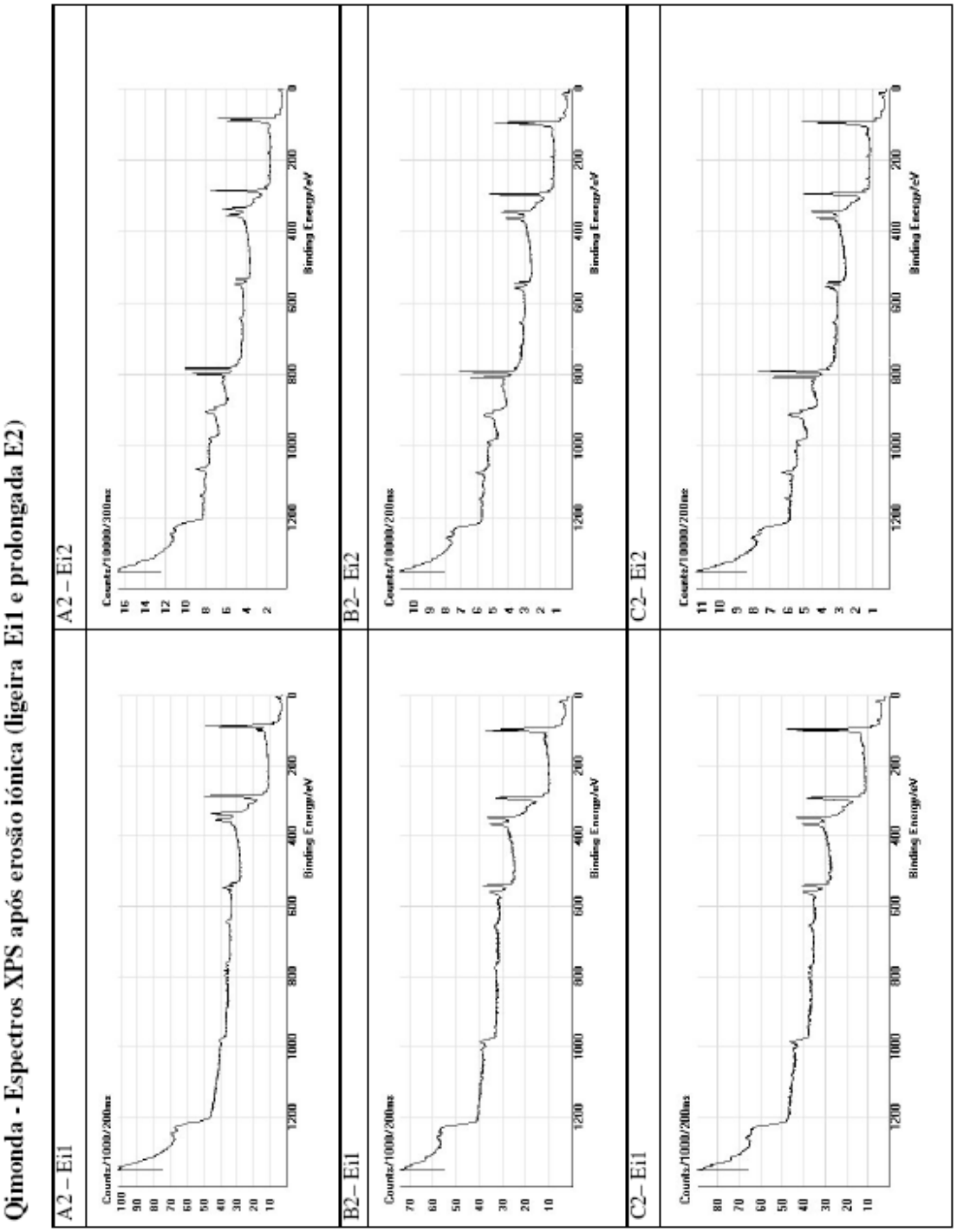
A análise EDS comprovou a presença de Ba, S, Si, Al e Mg e O no substrato da zona V e P e a presença de Au e Ni nos terminais de Au

Composição da superfície das regiões analisadas determinada por XPS

Com(At%)	A	B	C
C	71.86	64.55	58.21
N	1.22	1.79	1.91
O	18.39	24.43	28.27
F	0.22	0.17	0.00
Na	0.28	0.65	0.93
Mg	0.21	0.25	0.47
Si	1.69	3.78	4.14
S	0.26	0.33	0.51
Cu	0.14	0.15	0.17
Au	5.71	4.41	5.33


Qimonda - Espectros XPS das amostras no estado recebido
Av
Ap
A1
Bv
Bp
B1
Cv
Cp
C1


A1
A2
A3
B1
B2
B3
C1
C2
C3


Qimonda - Espectros XPS após erosão iónica (ligeira Ei1 e prolongada E2)
A2 – Ei1
A2 – Ei2
B2– Ei1
B2– Ei2
C2– Ei1
C2– Ei2
Counts/1000/200ms
Counts/10000/300ms
Binding Energy/eV

ANEXO B: "Escolha da configuração dos eléctrodos a adoptar nos plasmas"

Opção A

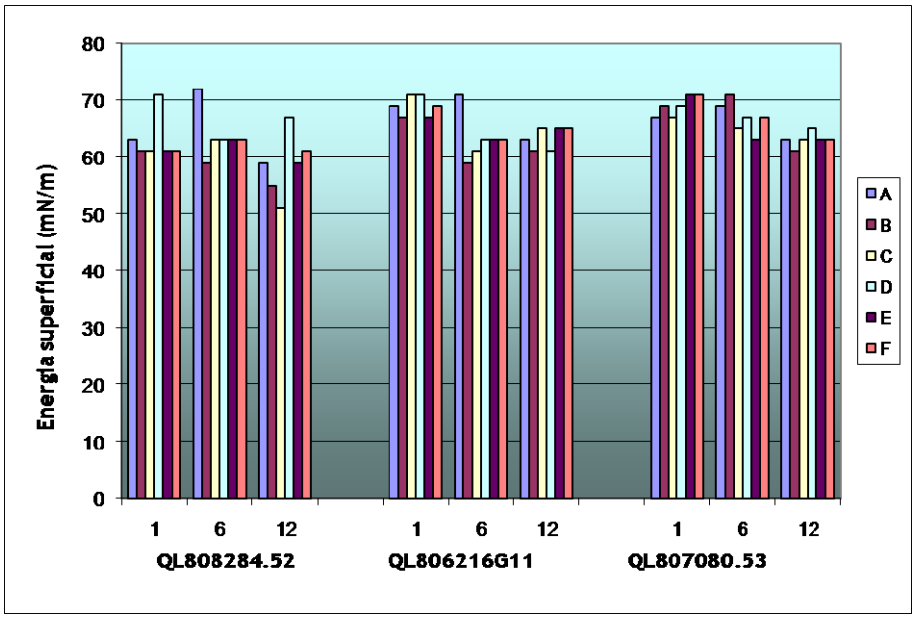


Figura 34 – Variação da energia superficial entre os diferentes lotes da opção A, nas posições 1/6/12

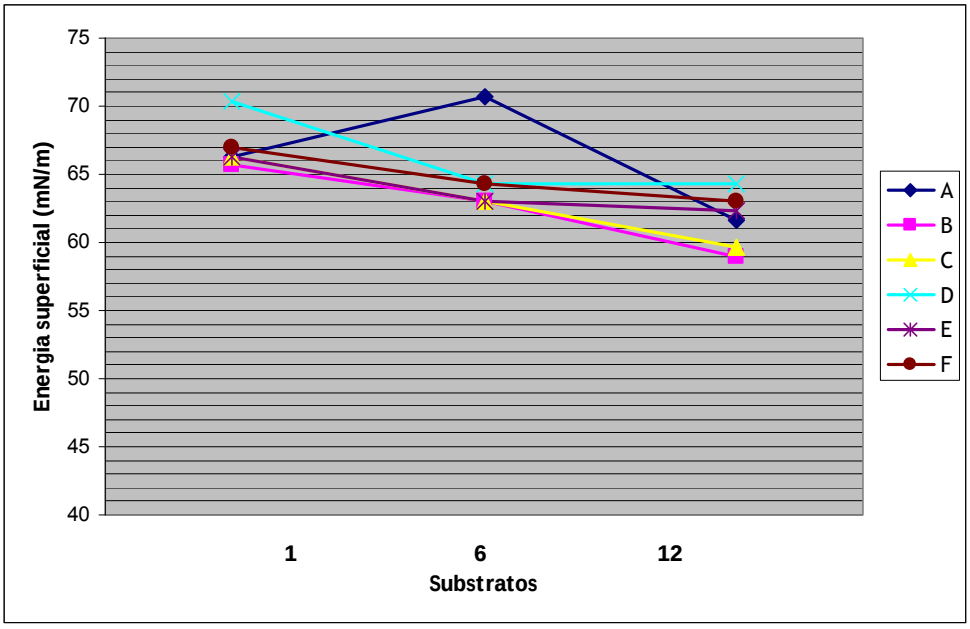


Figura 35 – Valores médios obtidos na opção A por substrato

Opção B

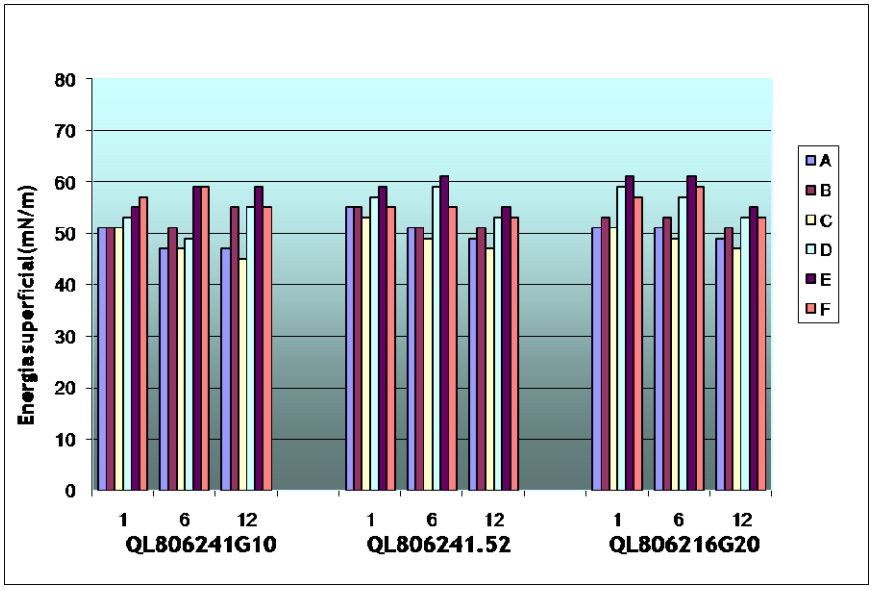


Figura 36 – Variação da energia superficial entre os diferentes lotes da opção B, nas posições 1/6/12

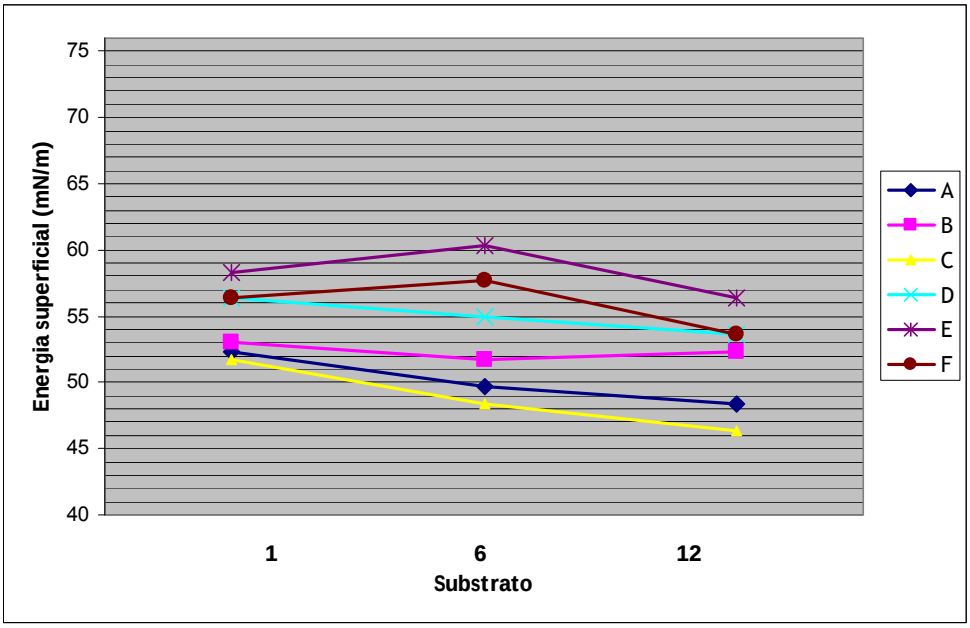


Figura 37 – Valores médios obtidos na opção B por substrato

Opção C

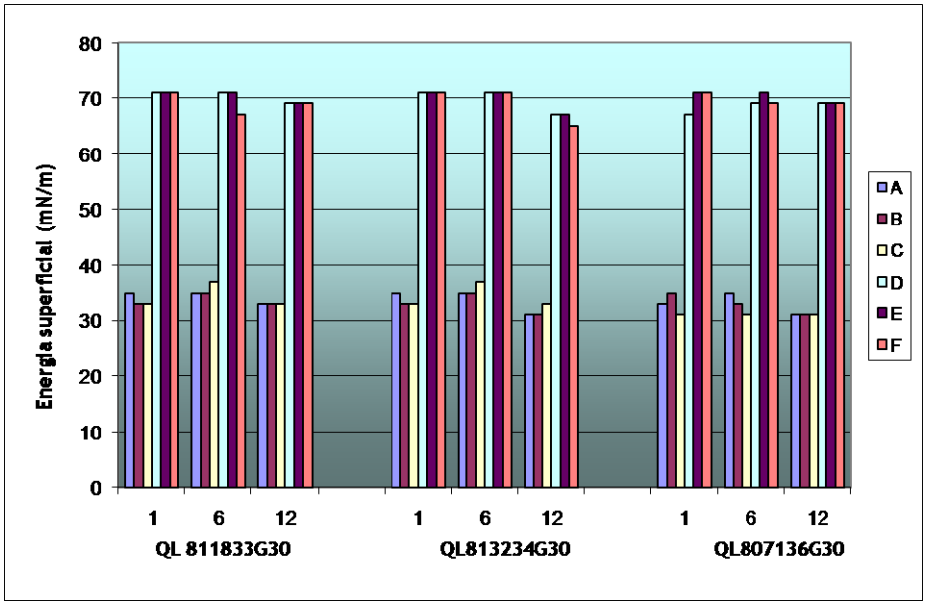


Figura 38 – Variação da energia superficial entre os diferentes lotes da opção C, nas posições 1/6/12

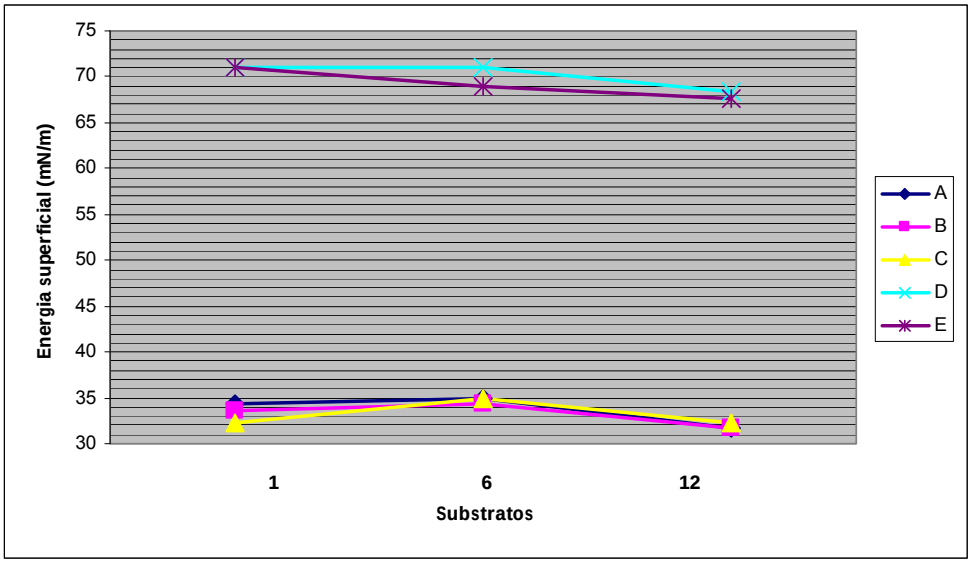


Figura 39 – Valores médios obtidos na opção C por substrato